



**Maria Alexandra
Lopes da Fonseca**

**Estudo de Defeitos em Estruturas Quânticas de
Silício e Germânio**



**Maria Alexandra
Lopes da Fonseca**

**Estudo de Defeitos em Estruturas Quânticas de
Silício e Germânio**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Física, realizada sob a orientação científica do Doutor Joaquim Leitão, Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e do Doutor Eduardo Alves, Investigador Principal do Instituto Tecnológico e Nuclear.

O júri

Presidente

Prof. Doutor Amadeu Mortágua Velho da Maia Soares
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Mikhail Vasilevskiy
Professor Catedrático da Escola de Ciências da Universidade do Minho

Prof. Doutor Nikolai Andreevich Sobolev
Professor Associado da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Francisco Paulo de Sá Campos Gil
Professor Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Doutor Eduardo Jorge da Costa Alves
Investigador Principal do Instituto Tecnológico e Nuclear de Lisboa

Prof. Doutor Joaquim Fernando Monteiro de Carvalho Pratas Leitão
Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Para a elaboração da presente tese tive a importante ajuda de um grupo variado de pessoas a quem gostaria de deixar o meu agradecimento. À Professora Doutora Maria Celeste do Carmo, que esteve na origem desta dissertação, e que me orientou no início de todo o processo; aos Professores Doutores Joaquim Leitão e Nikolai Sobolev que me acolheram prontamente como aluna de Doutoramento responsabilizando-se pela minha orientação. Com eles foi possível crescer cientificamente e desenvolver a minha cultura científica. Ao Doutor António Sequeira que me acolheu no Instituto Tecnológico e Nuclear, possibilitando-me a continuação dos meus trabalhos de Doutoramento naquele Instituto. Não gostaria de deixar de agradecer ao Doutor Eduardo Alves que nestes últimos dois anos tem co-orientado a minha tese, e me tem dado todo o seu apoio para completar a elaboração da presente tese.

Não posso esquecer, sem nomear, todos os meus colegas e amigos, quer do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, quer do Instituto Tecnológico e Nuclear, que de forma directa ou indirecta, com a sua amizade e disponibilidade contribuíram para as discussões presentes na tese. A toda a minha família, e ao Nuno, pelo ombro amigo e sempre presente, e pela paciência e apoio que me prestaram.

Palavras-chave

Stranski-Krastanow, Volmer-Weber, ilhas de Ge, defeitos de irradiação, fotoluminescência, difracção de raios-X, análise por feixe de iões.

Resumo

No presente trabalho foram estudadas heteroestruturas com diferentes periodicidades, baseadas no sistema de Si/Ge, crescidas por epitaxia de feixe molecular. O crescimento foi realizado segundo dois modos distintos: Stranski-Krastanow e Volmer-Weber. O estudo foi desenvolvido em duas vertentes, estrutural e óptica, no sentido de se obter uma caracterização tão abrangente quanto possível das diferentes heteroestruturas consideradas. Do ponto de vista estrutural, efectuaram-se medidas de difracção e reflexão de raios-X (XRD e XRR), bem como de retrodispersão de Rutherford e canalização iónica (RBS/C). A caracterização óptica foi efectuada por fotoluminescência, com temperaturas de medição na gama de 4 a 300 K. Para se estudar a influência de defeitos estruturais nas características das amostras, estas foram sujeitas a irradiação de protões de elevada energia (2 – 2.4 MeV) ou à passivação por hidrogénio atómico. Foi obtida uma elevada resistência à radiação por parte das ilhas de Ge/Si quando comparada com a observada para as camadas quânticas (*wetting layer*). Por outro lado, observou-se que a resistência à radiação para ilhas de Ge/Si inseridas numa estrutura em super-rede é claramente superior à observada para ilhas inseridas numa estrutura em multicamada. Esta última estrutura revelou um nítido envelhecimento num intervalo de tempo de 3 a 4 anos. A técnica de RBS/C foi aplicada pela primeira vez à investigação de ilhas quânticas de Ge em Si. Mostrou-se a grande utilidade das técnicas de feixe de iões para o estudo destas heteroestruturas.

Keywords

Stranski-Krastanow, Volmer-Weber, Ge quantum dots, irradiation damage, photoluminescence, X-ray diffraction, ion beam analysis.

Abstract

In the present work we studied heterostructures based on the Si/Ge system. These structures were grown by molecular beam epitaxy with different periodicities. The samples were grown through two distinct modes: Stranski-Krastanow and Volmer-Weber. The study combines structural and optical investigations in order to reach a complete characterization of these structures. The structural characterization was performed by X-ray diffraction and X-ray reflection (XRD e XRR) and by Rutherford backscattering/channelling (RBS/C) spectroscopy. The optical characterization was done by photoluminescence measurements in the temperature range from 4 to 300 K. In order to evaluate the influence of the structural defects on the properties of the structures under study, the samples were subjected to proton irradiation at high energies (2 – 2.4 MeV) or to passivation with atomic hydrogen. The results have clearly shown a higher radiation hardness of the Ge/Si islands as compared with two-dimensional SiGe layers (quantum wells). Moreover, the Ge/Si islands embedded in a superlattice have an even higher radiation hardness than the islands embedded in a multilayer structure. The latter structure suffers an aging in 3 to 4 years, exhibiting a degradation of the structure. For the first time, the RBS/C technique has been used for the study of quantum-size islands of Ge in Si substrates. The upcoming potential of the ion beam techniques for the study of this kind of heterostructures has been shown.

Lista de Símbolos

a	constante de rede no plano
c	constante de rede perpendicular ao plano
E_g	energia da banda de hiato
LED	díodo emissor de luz
MBE	epitaxia por feixe molecular
CVD	<i>chemical vapour deposition</i>
RHEED	difracção de electrões de elevada energia
TEM	microscopia electrónica de transmissão
HRTEM	microscopia electrónica de transmissão de elevada resolução
STM	microscopia por efeito de túnel
XDR	difracção de raios-X
XRR	reflectometria de raios-X
RSM	mapas de difracção no espaço recíproco
RBS	retrodispersão de Rutherford
PL	fotoluminescência
QD	<i>quantum dot</i> – ilha quântica
QW	<i>quantum well</i> – camada quântica bi-dimensional
SL	super-rede
ML	monocamada
PSD	detector sensível à posição
0D	zero-dimensional
1D	uni-dimensional
2D	bi-dimensional
3D	tri-dimensional
SK	Stranski-Krastanow
VW	Volmer-Weber

Lista de figuras

CAPÍTULO 2

2.1 – Estrutura cristalina do diamante do Si e do Ge, com constante de rede a [1]...	7
2.2 – Estrutura de bandas para o Si (sem a interacção spin-órbita) e para o Ge (tendo em conta a interacção spin-órbita) [3]	9
2.3 – Vales da banda de condução do silício ao longo da direcção [100] e vales da banda de condução para o germânio ao longo da direcção [111]	10
2.4 – Calotes de energia constantes para sistemas (a) 3D, (b) 2D e (c) 1D. As calotes são uma esfera, círculo e um ponto para os sistemas 3D, 2D e 1D, respectivamente.....	11
2.5 – Densidade de estados dos electrões com 3, 2, 1 e 0 graus de liberdade (sistemas volúmicos, camadas quânticas, fios quânticos e ilhas quânticas, respectivamente)	12
2.6 – Diagramas esquemáticos dos três modos de crescimento: (a) Frank-van der Merwe (FvdM), (b) Volmer-Weber (VW) e (c) Stranski-Krastanow (SK) [14]....	16
2.7 – Energia da banda de hiato (eV) em função da concentração de Ge de uma liga de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sob deformação, e relaxada crescida sob um substrato de Si volúmico [18].....	18
2.8 – Diagrama esquemático das contribuições da deformação hidrostática e uniaxial. A deformação hidrostática provoca o deslocamento do topo da banda e a deformação provoca um desdobramento [6]	18
2.9 – Estrutura de vales para a banda de condução, e o seu desdobramentos, e esquema da banda de valência para uma (a) liga de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ deformada uniaxialmente sob distensão crescida num substrato virtual $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y(100)$, com $x < y$, (b) silício volúmico em $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y(100)$ relaxado com $x < 0.85$ e (c) liga de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ deformada uniaxialmente sob compressão crescida num substrato virtual $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ com $x > y$ [6]	20

2.10 – Energia da banda de hiato (meV) para uma liga de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sob deformação crescida num substrato virtual de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$. Os dados obtidos para as camadas deformadas compressivamente foram determinadas pela teoria do pseudopotencial [6]	21
2.11 – Esquema da morfologia das ilhas em função do comprimento da base (nm) e da sua altura (nm). Mostra-se a variação da sua morfologia e do seu tamanho com a quantidade de Ge depositado (desde aproximadamente 3 a 5 ML (cinzento claro) até >10 ML (cinzento escuro)) [37]	23
2.12 – Dependência da razão das energias E/E_{max} em função da razão do volume das ilhas crescidas, V/V_c [37]	24
2.13 – Espectros de PL para camadas quânticas de Si/Ge/Si com diferentes espessuras de Ge depositado (de 0.7 a 11.8 ML). É observada a emissão relacionada com a camada quântica (NP e TO) e relacionada com as ilhas 3D (L) [27]	28
2.14 – Ilustração esquemática do alinhamento da banda ao longo da direcção de crescimento das ilhas de Ge. As transições espacialmente indirectas estão marcadas como A e C e a espacialmente directa como B [29]	29
2.15 – Mapas do espaço recíproco perto do ponto de rede (113): (a) antes da deposição da camada de Si, (b) após a deposição de 1 ML de Si, (c) após deposição de 3 ML de Si e (d) após deposição de 5 ML de Si [77]	31

CAPÍTULO 3

3.1 – Desenho esquemático de um sistema de MBE.....	41
3.2 – Desenho esquemático que mostra a evolução do crescimento de uma camadas por epitaxia de feixe molecular com monitorização em tempo real por RHEED [2,6]	43
3.3 – Imagens RHEED para amostras crescidas segundo o modo de Volmer-Weber. Mostra-se que após o crescimento de 3 ML de Ge o padrão de difracção se deve à formação das ilhas de Ge [7].	44
3.4 – Desenho esquemático do sistema CVD utilizado na passivação das amostras.....	45

3.5 – Desenho esquemático do sistema experimental utilizado para a irradiação das amostras	46
3.6 – Diagrama esquemático das colisões entre a partícula incidente e o átomo do alvo, para mostrar as quantidades envolvidas numa colisão. v_0 , v e v_2 são as velocidades incidente, retrodispersa e transmitida; E_0 e E são as energias da partícula incidente e retrodispersa, respectivamente; M_1 e M_2 as massas da partícula incidente e do átomo do alvo. ϕ é o ângulo de dispersão e θ o ângulo de retrodispersão.	48
3.7 – Dependência típica do poder de paragem nuclear e electrónico, em função da energia incidente (E_0). O poder de paragem nuclear só é significativo para baixas energias das partículas incidentes.	49
3.8 – Desenho esquemático da trajectória das partículas do feixe incidente e da variação da energia quando dispersa à superfície e a uma profundidade x . E_0 , E e E_{out} são as energias incidente, retrodispersa à superfície e retrodispersa à profundidade x , respectivamente. ΔE_{in} e ΔE_{out} são as diferenças de energia entre as partículas retrodispersas à superfície e à profundidade x , para o feixe incidente e retrodisperso, respectivamente	50
3.9 – Espectro de RBS para um filme fino, composto por Ge e Si. A massa atómica do Ge é maior do que a do Si. No espectro está representado o sinal do substrato, que tem massa atómica inferior ao Si e ao Ge.....	53
3.10 – Espectro de RBS para um filme espesso composto por Ge e por Si	53
3.11 – Desenho esquemático do feixe canalizado e não canalizado (feixe aleatório) ao longo de uma linha de átomos.....	54
3.12 – Esquema de um varrimento angular	55
3.13 – Desenho esquemático do sistema experimental de RBS/C existente no ITN ..	57
3.14 – Esquema da geometria utilizada para as experiências de RBS/C.....	58
3.15 – Desenho esquemático do fenómeno de difracção nos planos cristalográficos.	59
3.16 – Mapa do espaço recíproco na condição geométrica para que ocorra a reflexão e se verifique a condição de Bragg [13]	60

3.17 – Variação do factor de dispersão atómico em função do vector de dispersão ($2 \sin \omega / \lambda \text{ \AA}^{-1}$) [17]	62
3.18 – Desenho esquemático da geometria utilizada para as medidas de difracção de raios-X	64
3.19 – Construção de um mapa no espaço recíproco	64
3.20 – Representação vectorial de uma difracção simétrica, no espaço recíproco	65
3.21 – Representação esquemática de (a) incidência e (b) saída rasantes, respectivamente, para o plano assimétrico (115). Na figura está desenhado o esquema vectorial de uma difracção assimétrica.....	67
3.22 – Representação esquemática de duas camadas em estado de tensão. (a) camada completamente deformada; (b) camada totalmente relaxada. L1 e L2 são as camadas depositadas e S o substrato	68
3.23 – Desenho esquemático da reflectometria de raios-X. Reflectometria (a) especular e (b) difusa ou não especular.....	71
3.24 – Representação em CAD 3D do corpo principal do difractómetro <i>Hotbird</i> , utilizado para as medidas de raios-X, existente no ITN [19]	72
3.25 – Representação esquemática de todos os graus de liberdade da amostra no difractómetro <i>Hotbird</i>	73
3.26 – Desenhos esquemáticos para a emissão radiativa e não-radiativa	74
3.27 – Desenhos esquemáticos da estrutura de bandas para um semiconductor com (a) hiato directo e (b) hiato indirecto.....	75
3.28 – Espectro de fotoluminescência para o Ge a 4.2 K. O espectro resulta da recombinação dos excitações livres com emissão do fonão TO e o fonão LA [1]	76
3.29 – Desenho esquemático da montagem experimental utilizada para a caracterização por fotoluminescência.....	78

CAPÍTULO 4

4.1 – Diagrama esquemático das amostras estudadas. A estrutura em multicamada é repetida 5 ou 10 vezes consoante a amostra, B5295 e B5309, respectivamente	84
---	----

4.2 – RSM do plano assimétrico (115) para as amostras (a) B5295 e (b) B5309. A linha a tracejado representa a linha de relaxação total e a cheio a de deformação total	85
4.3 – Curva ($\omega - 2\theta$) para a amostra B5309. A banda apresentada entre os picos de difracção SL-11 e SL-6 representa um aumento da intensidade de difracção, que pode ser interpretada devido à presença das ilhas de Ge nesta estrutura	87
4.4 – Curvas de reflectometria para as amostras B5309 e B5295. Estão representados os ajustes finais que foram efectuados às curvas experimentais. Para a amostra B5295 apresentam-se duas simulações da curva experimental: 1) considerando a estrutura nominal da amostra; 2) considerando a estrutura da amostra obtida a partir das medidas de RBS	89
4.5 – Espectros de RBS a diferentes ângulos de inclinação (45, 55 e 65°) para a amostra B5309. Nos espectros é apresentado o ajuste efectuado à curva (linha cinzenta), assim como o ajuste parcial das camadas de Ge (linha pontuada)	92
4.6 – Espectro de RBS, a dois ângulos de inclinação, para a amostra B5295. O desenho esquemático pretende mostrar que o Ge encontra-se à superfície da amostra.....	93
4.7 – Varrimentos angulares para as camadas de Ge (da multicamada) e do Si do substrato para as amostras (a) B5295 e (b) B5309, para o eixo cristalográfico $\langle 111 \rangle$. As curvas encontram-se verticalmente deslocadas, para melhor se perceber o efeito do desvio angular.....	95
4.8 – Diagrama atómico da estrutura da amostra a evidenciar o fenómeno de descanalização devido ao desajuste dos átomos de Ge. Estão indicadas as direcções principais $\langle 001 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$. O ângulo θ foi variado nos varrimentos angulares	96
4.9 – Imagens de TEM para a amostra B5309. (a) alinhamento vertical das ilhas de Ge; (b) ampliação das ilhas de Ge para mostrar as suas dimensões (imagens gentilmente cedidas pelo Prof. Dr. Florian Banhart, Universidade de Ulm)	97

4.10 – Espectros de luminescência das amostras tal como crescidas (a) B5309 e (b) B5295. Os espectros foram registados a uma temperatura de aproximadamente 15 K e para uma potência de excitação de ~36 mW. Como fonte de excitação foi utilizada a linha de 488 nm do laser de Ar ⁺	98
4.11 – Comparação entre os espectros de PL da amostra tal como crescida e passivada das amostras (a) B5295 e (b) B5309. Os espectros da amostra B5309 tal como crescida e passivada foram tirados a 13.5 K e 10 K, respectivamente	99
4.12 – Variação da intensidade de PL com a potência de excitação para a amostra B5309 tal como crescida, a uma temperatura de 13.5 K. O comprimento de onda de excitação utilizado foi de 488 nm do laser de Ar ⁺	101
4.13 – Variação com a temperatura da emissão de PL para a amostra B5309 (a) tal como crescida, excitada com uma potência de excitação de ~36 mW e (b) passivada, excitada com uma potência de excitação de 1.8 mW. Foi utilizada a linha 488 nm para a excitação	102
4.14 – Ajustes efectuados aos espectros para a amostra B5309 (a) tal como crescida e (b) passivada. Os espectros foram obtidos para um comprimento de onda de excitação de 488 nm. A potência de excitação utilizada e a temperatura de medida estão apresentados nos gráficos.....	103
4.15 – Dependência com a temperatura, para a amostra passivada, da (a) posição do pico das componentes NP e TO das transições A e B, e respectivos ajustes às transições A. O comportamento destas curvas é comparado com o comportamento da banda de hiato do Si; (b) diferenças entre as curvas ajustadas para as duas componentes; (c) razão das intensidades entre as componentes TO e NP.....	104
4.16 – Esquema de níveis utilizado para descrever as curvas da intensidade em função da temperatura apresentadas na figura 4.17	104
4.17 – Dependência com a temperatura da intensidade de PL das transições A e B para a amostra tal como crescida e passivada (as curvas foram deslocadas para evitar a sobreposição dos pontos experimentais)	105
4.18 – RSM do plano simétrico (004) para a amostra B5309 (com 10 multicamadas), tal como crescida e para diferentes fluências de prótons.....	108

4.19 – Comparação entre os espectros de PL da amostra B5309 sujeita a diferentes fluências de prótons (2×10^{12} , 5×10^{12} , 1×10^{13} , 2×10^{13} , 5×10^{13} , 1×10^{14} e 2×10^{14} prótons/cm ²), e o espectro da amostra tal como crescida. Os espectros das amostras irradiadas foram obtidos a uma temperatura de 8 K e o da amostra tal como crescida, a 13.5K. Foi utilizada a linha 488 nm e uma potência de excitação de 39 mW, para todos os espectros	109
4.20 – (a) variação com a temperatura dos espectros resultantes das subtracções da amostra sujeita a menor fluência de prótons à amostra com maior fluência de prótons; (b) gráfico de Arrhenius da intensidade das ilhas de Ge em função da temperatura (losangos), e ajuste aos pontos experimentais, utilizando o modelo apresentado anteriormente	110
4.21 – RSM para o plano de difracção simétrico (004) da amostra B5309. Faz-se uma comparação entre o RSM tirado em 2003 com o tirado em 2006	112
4.22 – Comparação dos espectros de emissão das amostras (a) tal como crescida e (b) passivada, obtidos em 2002 e em 2006	112
4.23 – Diagrama esquemático das amostras estudadas. A estrutura SL é repetida 20 vezes, sendo o período nominal igual a 8.2 nm (#706b)	115
4.24 – RSM do plano simétrico (004) e assimétrico (115), da amostra #706b.....	116
4.25 – Curva de reflectometria experimental e o melhor ajuste efectuado, deixando variar a espessura das camadas, para a amostra #706b	118
4.26 – Espectros de RBS, não alinhado e alinhado segundo a direcção <110>. Na figura inserida são mostradas as curvas angulares do Ge e do Si do substrato em torno do eixo <110>	120
4.27 – Imagem de HRTEM para a amostra com SL de Ge e Si. Na imagem da direita é visível a formação das ilhas de Ge (imagem gentilmente cedida pelo grupo que cresceu as amostras)	121
4.28 – Sobreposição de espectros para diferentes temperaturas, para a amostra #706b. Os espectros foram tirados a uma potência de excitação de 8 mW, e com um comprimento de onda incidente de 488 nm.....	122
4.29 – Exemplos de ajustes efectuados aos espectros da amostra #706b a (a) 5 K e (b) 47 K, após a subtracção da emissão com origem nas deslocações	124

4.30 – Representação de Arrhenius para a amostra #706b. Na figura foi efectuado um ajuste aos pontos experimentais utilizando a equação inserida no gráfico	125
4.31 – RSM do plano simétrico (004) para a amostra #706b (a) tal como crescida e (b) irradiada com a maior fluência de protões (2×10^{14} protões/cm ²). Os picos de difracção do Si do substrato e da SL estão identificados por “Si” e “SL0, SL-1”, respectivamente	126
4.32 – Comparação entre as curvas de reflectometria da amostra #706b tal como crescida e irradiada com a maior fluência de protões (2×10^{14} protões/cm ²)	127
4.33 – Espectros de RBS para a amostra tal como crescida e irradiada com a maior fluência de protões (2×10^{14} protões/cm ²)	127
4.34 Espectros de PL para as amostras tal como crescida e irradiada. As fluências de protões (Φ) são de 2×10^{12} , 5×10^{12} , 1×10^{13} , 2×10^{13} , 5×10^{13} , 1×10^{14} e 2×10^{14} protões/cm ² . Todos os espectros foram medidos a uma temperatura de 5 K e com uma potência de excitação de 2.4 mW com a linha de excitação de 488 nm	128

CAPÍTULO 5

5.1 – Estrutura nominal das amostras estudadas. As espessuras nominais das camadas de Ge e de SiO ₂ são de 0.3, 0.6 e 0.9 nm, e 0.5, 0.75 e 1 ML, respectivamente	135
5.2 – RSM para o plano assimétrico (224) da amostra com 1 ML de SiO ₂ e 0.9 nm de Ge. A parte inferior do mapa foi tirada com um tempo de aquisição superior ao da parte superior do mapa para ver se era possível observar difracção relativa ao Ge. A linha vertical indica a linha de deformação total e a linha que une o pico de difracção do Si com a posição teórica do pico de difracção do Ge indica a linha de relaxação total	136
5.3 – Imagens de STM para as amostras com espessuras de 1 ML de SiO ₂ e com 0.3, 0.6 e 0.9 nm de Ge (imagens gentilmente cedidas pelo Doutor A. I. Nikiforov do <i>Institute of Semiconductor Physics</i> , em Novosibirsk, Rússia). As imagens 3D são apresentadas apenas para uma melhor visualização das ilhas crescidas	138

5.4 – Espectros de RBS para a amostra mais espessa (1 ML de SiO ₂ e 0.9 nm de Ge). Estão representados um espectro tirado segundo uma direcção aleatória, um alinhado segundo a direcção <110>, e compara-se com um espectro segundo uma direcção aleatória, a um ângulo superior (78°)	139
5.5 – Espectro de RBS para a amostra com 0.5 ML de SiO ₂ e 0.3 nm de Ge. Estão representados um espectro tirado segundo uma direcção aleatória e um espectro alinhado segundo a direcção <110>	140
5.6 – Espectro de RBS experimental, e os dois ajustes efectuados, para a amostra com 1 ML de SiO ₂ e 0.3 nm de Ge. A linha a cheio representa a inclusão de ilhas de Ge e a linha a ponteadado, sem inclusão de ilhas, nas simulações	142
5.7 – Espectro de RBS experimental, e os dois ajustes efectuados, para a amostra com 1 ML de SiO ₂ e 0.9 nm de Ge. A linha a cheio representa a inclusão de ilhas de Ge, e a linha a ponteadado, sem a inclusão de ilhas, nas simulações.....	143
5.8 – Varrimentos angulares para (a) amostras com 1 ML de SiO ₂ e com diferentes espessuras de Ge e (b) segundo diferentes eixos, para a amostra com espessuras de 1 ML e 0.9 nm de SiO ₂ e de Ge, respectivamente	145
5.9 – Gráficos de (a) rendimento mínimo e de (b) largura a meia altura ($\Psi_{1/2}$), em função da espessura da camada de Ge, para as amostras com uma espessura de 1 ML de SiO ₂	145
5.10 – Desenho esquemático da influência da espessura da camada de Ge, no percurso do feixe de incidência. Camada de Ge com (a) 0.3 nm (~2 ML) e (b) 0.9 nm (~5 ML) de espessura	147
5.11 – Varrimentos angulares para (a) amostras com 0.9 nm de Ge e com diferentes espessuras de SiO ₂ e (b) segundo diferentes eixos, para a amostra com espessuras de 0.75 ML e 0.9 nm de SiO ₂ e de Ge, respectivamente	147
5.12 – Gráficos do (a) rendimento mínimo e da (b) largura a meia altura ($\Psi_{1/2}$), em função da espessura de SiO ₂ , para as amostras com uma espessura de 0.9 nm de Ge	148

5.13 – Espectros de luminescência para (a) as amostras com 0.9 nm de Ge e diferentes espessuras de SiO ₂ e (b) amostras com 1 ML de SiO ₂ e diferentes espessuras de Ge. Os espectros foram tirados a uma temperatura de 5.2 K e com uma potência de excitação de 35.3 mW com a linha de excitação de 488 nm do laser de Ar ⁺	150
5.14 – Sobreposição dos espectros para as amostras com (a) 1 ML de SiO ₂ e 0.3 nm de Ge e (b) 1 ML de SiO ₂ e 0.9 nm de Ge, antes e após passivação por hidrogénio. Os espectros foram tirados a 5.2 K e com uma potência de excitação de 35.3 mW com a linha de excitação de 488 nm.....	151
5.15 – Variação dos espectros de PL com a temperatura, para a amostra tal como crescida com 1 ML de SiO ₂ e 0.9 nm de Ge. Os espectros foram tirados com uma potência de excitação de 35.9 mW e a linha de excitação de 488 nm. As linhas a cheia representam o aumento da intensidade com a temperatura até 14 K, a partir da qual começa a diminuir a intensidade de PL, até aos 69 K (linhas a pontado)	152
5.16 – (a) Comparação entre os espectros utilizados para fazer a remoção do centro óptico 0.767 eV e da subtracção da banda de deslocações D1. Mostra-se ainda o espectro antes e após a remoção e subtracção, para a amostra com 1 ML de SiO ₂ e 0.9 nm de Ge. (b) tipo de ajuste efectuado aos espectros após o tratamento, utilizando 3 Gaussianas	154
5.17 – Intensidade de PL em função da temperatura. Na figura está representada o ajuste efectuado aos pontos experimentais. Está indicada a função utilizada para o ajuste, assim como as energias de activação obtidas	155

Lista de Tabelas

CAPÍTULO 2

2.1 – Propriedades do Si e do Ge, à temperatura ambiente [3,4]	8
2.2 – Densidade de estados para os semicondutores com 3D, 2D, 1D e 0D. E_c é o mínimo da banda de condução e $\sigma(E)$ é a função de degrau.....	14

CAPÍTULO 4

4.1 – Resultados do ajuste efectuado á curva experimental de reflectometria para a amostra B5309. Os valores das camadas individuais, pertencentes à multicamada, encontram-se próximos dos valores médios apresentados	90
4.2 – Resultados obtidos após terem sido efectuados os ajustes às curvas experimentais de RBS	93
4.3 – Energias de activação obtidas a partir do ajuste da equação (4.5) às curvas da intensidade em função da temperatura	106
4.4 – Estrutura da amostra resultante do ajuste efectuado à curva experimental de reflectometria, da amostra #706b	119
4.5 – Comparação entre o período nominal da amostra e os valores calculado pelas diferentes técnicas.....	121

CAPÍTULO 5

5.1 – Comparação entre a $\Psi_{1/2}$ teórico e experimental para as amostras com 1 ML de SiO_2 e 0.3 e 0.9 nm de Ge	146
---	-----

ÍNDICE

Resumo	v
Abstract	vi
Lista de símbolos	vii
Lista de figuras	ix
Lista de tabelas	xix

CAPÍTULO 1 – Introdução

Introdução	1
------------------	---

CAPÍTULO 2 – Heteroestruturas Si/Ge

Introdução	6
2.1 – Silício e germânio cristalinos	7
2.1.1 – Estrutura electrónica	7
2.2 – Densidade de Estados	10
2.3 – Modos de crescimento epitaxiais	14
2.4 – Propriedades electrónicas das estruturas Si/Ge	17
2.5 – Ilhas de Ge em Si	21
<i>Perspectiva histórica</i>	21
<i>Evolução morfológica</i>	22
<i>Caracterização óptica: fotoluminescência</i>	27
<i>Caracterização estrutural: difracção de raios-X e retrodispersão de Rutherford e canalização iónica</i>	29
2.6 – Referências	32

CAPÍTULO 3 – Técnicas experimentais

Introdução	40
3.1 – Crescimento e preparação das amostras	40
3.1.1 – Crescimento por epitaxia de feixe molecular (MBE)	40
3.1.2 – Passivação por hidrogénio	45
3.1.3 – Irradiação com prótons	45
3.2 – Caracterização estrutural	46
3.2.1 – Retrodispersão de Rutherford e canalização iónica (RBS/C)	46
3.2.1.1 – Princípios básicos	47
3.2.1.2 – Espectro de RBS	52
3.2.1.3 – Canalização iónica	54
3.2.1.4 – Descrição experimental.....	56
3.2.2 – Difracção e reflexão de raios-X	58
3.2.2.1 – Lei de Bragg e esfera de Ewald	59
3.2.2.2 – Teoria da difracção dos raios-X	61
<i>Teoria cinemática</i>	<i>61</i>
<i>Teoria dinâmica</i>	<i>63</i>
3.2.2.3 – Geometria da difracção	63
<i>Mapas simétricos</i>	<i>65</i>
<i>Mapas assimétricos</i>	<i>67</i>
3.2.2.4 – Reflectometria de raios-X	70
3.2.2.5 – Descrição experimental – <i>Hotbird</i>	71
3.3 – Caracterização óptica	73
3.3.1 – Fotoluminescência	73
3.3.1.1 – Princípios básicos	74
3.3.1.2 – Descrição experimental	77
3.4 – Referências	79

CAPÍTULO 4 – Ilhas de Ge crescidas pelo modo de Stranski-Krastanow

Introdução	83
4.1 – Heteroestruturas de Si/Ge com ilhas de Ge	83
4.1.1 – Caracterização estrutural	84
4.1.1.1 – Difracção e reflexão de raios-X	85

4.1.1.2 – Retrodispersão de Rutherford e canalização iónica (RBS/C)	91
<i>Retrodispersão de Rutherford</i>	91
<i>Canalização iónica</i>	94
4.1.1.3 – Microscopia electrónica de transmissão	96
4.1.2 – Caracterização óptica	97
4.1.2.1 – Fotoluminescência	97
<i>Tratamento por passivação</i>	99
<i>Dependência com a potência de excitação e temperatura</i>	100
4.1.3 – Efeitos da irradiação	107
4.1.3.1 – Difraccção de raios-X (XRD)	107
4.1.3.2 – Fotoluminescência	108
4.1.4 – Envelhecimento da heteroestrutura	111
4.1.5 – Conclusão	113
4.2 – Ilhas de Ge embebidas numa super-rede	115
4.2.1 – Caracterização estrutural.....	116
4.2.1.1 – Difraccção e reflexão de raios-X	116
4.2.1.2 – Retrodispersão de Rutherford e canalização iónica (RBS/C)	119
4.2.1.3 – Microscopia electrónica de transmissão	120
4.2.2 – Caracterização óptica	122
4.2.2.1 – Fotoluminescência	122
<i>Variação com a temperatura</i>	123
4.2.3 – Efeitos da irradiação	125
<i>Difraccção e reflexão de raios-X</i>	125
<i>Retrodispersão de Rutherford</i>	127
<i>Fotoluminescência</i>	128
4.2.4 – Conclusão	129
4.3 – Referências	130

CAPÍTULO 5 – Ilhas de Ge crescidas pelo modo de Volmer-Weber

Introdução	134
5.1 – Amostras	134
5.2 – Caracterização estrutural	135
5.2.1 – Difraccção de raios-X	135
5.2.2 – Microscopia por efeito de túnel	137

5.2.3 – Retrodispersão de Rutherford e canalização iónica (RBS/C)	138
<i>Simulação das curvas de RBS</i>	142
<i>Canalização iónica</i>	144
5.3 – Caracterização óptica	149
5.3.1 – Fotoluminescência	149
<i>Tratamento por passivação</i>	151
<i>Variação com a temperatura</i>	152
5.4 – Conclusão	156
5.5 – Referências	157

CAPÍTULO 6 – Conclusões

Conclusões	159
------------------	-----

ANEXOS

Anexo 1	164
---------------	-----

CAPÍTULO 1 – Introdução

Os dispositivos baseados no Si dominam largamente a indústria electrónica sendo fruto da combinação de um semicondutor abundante na natureza e com um custo de produção relativamente baixo, com um óxido natural (SiO_2) que, por um lado apresenta propriedades de isolador e, por outro, constitui uma camada que passiva a superfície do Si. Esta combinação Si/ SiO_2 constitui a base para a tecnologia MOSFET (*metal oxide semiconductor field effect transistor*) na qual é realizada a integração de quantidades elevadas de transístores numa única “bolacha” de Si [1].

Apesar deste sucesso inequívoco, o Si apresenta limitações evidentes ao nível das suas potencialidades na área da optoelectrónica. Nas últimas décadas foram estudados aprofundadamente outros semicondutores e heteroestruturas neles baseadas, com relevância para o sistema GaAs/AlGaAs, que conduziram ao desenvolvimento de alguns dispositivos já presentes no mercado. No entanto, estes semicondutores não apresentam um óxido com propriedades que permitam a integração em larga escala das heteroestruturas desenvolvidas. Neste sentido, tornou-se evidente que a combinação do sistema Si/ SiO_2 com um tipo de heteroestruturas que forneça a possibilidade de modelar a estrutura de bandas ao longo da estrutura, pode constituir um caminho para aumentar a gama de desempenho dos circuitos integrados. Um dos caminhos explorados ao longo das últimas duas décadas é o sistema Si/Ge, o qual combina dois materiais com empacotamento segundo a rede do diamante e formam a liga $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ para concentrações arbitrárias de Ge. Em consequência desta liga, a estrutura de bandas ao longo da heteroestrutura pode ser variada entre os valores extremos correspondentes ao Si e ao Ge. Adicionalmente, a proximidade das propriedades estruturais e químicas dos dois materiais possibilita o crescimento epitaxial e a aplicação da tecnologia desenvolvida para o Si. As vantagens destas heteroestruturas baseadas em materiais do grupo IV da tabela periódica foram compreendidas logo em 1975 com o primeiro trabalho em super-redes de Si/Ge [2]. De todo o esforço desenvolvido resultaram alguns êxitos dos quais o transístor heterobipolar Si/SiGe é um dos melhores exemplos e que mostra a

possibilidade da tecnologia baseada em Si entrar numa área dominada pelos dispositivos baseados em materiais III-V. Outras potencialidades na área da optoelectrónica tais como, detectores de infravermelho, emissores de luz e guias de onda, estão a ser investigadas [3].

Face às previsíveis aplicações das heteroestruturas baseadas no sistema Si/Ge, torna-se importante estudar o papel dos defeitos nas suas propriedades ópticas e estruturais. A passivação e a irradiação com partículas de elevada energia, permitem alterar a concentração dos defeitos presentes nas estruturas e assim realçar a influência que estes podem ter no desempenho de dispositivos.

O estudo apresentado nesta tese centra-se no estudo da influência dos defeitos na caracterização óptica e estrutural de diversas heteroestruturas de Si/Ge. As amostras foram crescidas por epitaxia de feixe molecular, segundo dois modos de crescimento diferentes: Stranski-Krastanow (SK) e Volmer-Weber (VW). Assim, pelo modo de SK são estudadas amostras nas quais as ilhas de Ge surgem embebidas numa estrutura em multicamada, com periodicidade nominal de 50 nm (Si) e 8 ML (Ge), e numa estrutura em super-rede, com periodicidade nominal de 7.5 nm (Si) e 0.7 nm (Ge). Pelo modo de VW é estudado um conjunto de amostras com uma camada de Ge depositada em cima de uma camada ultrafina de SiO₂.

A caracterização destas heteroestruturas é efectuada a nível estrutural e óptico. Do ponto de vista estrutural são utilizadas as técnicas de difracção e reflexão de raios-X e a técnica de retrodispersão de Rutherford e canalização iónica. A nível óptico a caracterização é efectuada por fotoluminescência na gama de temperaturas de 4-300 K. É verificada uma complementaridade entre as diferentes técnicas utilizadas.

No Capítulo 2 são discutidas as propriedades principais do Si, Ge e heteroestruturas baseadas nestes materiais. É igualmente efectuada uma breve revisão bibliográfica dos resultados obtidos por outros grupos na caracterização estrutural e óptica deste tipo de heteroestruturas.

As técnicas experimentais utilizadas para a caracterização estrutural e óptica são apresentadas no Capítulo 3. São introduzidos os conceitos fundamentais de cada uma das técnicas que serão utilizadas na análise dos resultados experimentais.

No Capítulo 4 são estudados os dois conjuntos de amostras crescidos pelo modo de SK enquanto no Capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos para as amostras crescidas pelo modo de VW. Em ambos os capítulos é feita a discussão das heteroestruturas estudadas sendo realçado o papel dos defeitos nas propriedades estruturais e ópticas.

No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões principais desta tese, assim como trabalho a desenvolver como continuação do estudo apresentado.

Referências

- [1] H. Schöffler, *Semicond. Sci. Technol.* **12** (1997) 1515
- [2] E. Kasper, H-J Herzog e H. Kibber *Appl. Phys.* **8** (1975) 199
- [3] H. Presting, H. Kibbel, M. Jaros, R. M. Turton, U. Menczgar, G. Abstreiter e H. G. Grimmeiss, *Semicond. Sci. Technol.* **7**(1992) 1127

CAPÍTULO 2 – Heteroestruturas Si/Ge

Introdução	6
2.1 – Silício e Germânio cristalinos	7
2.1.2 – Estrutura electrónica	7
2.2 – Densidade de estados	10
2.3 – Modos de Crescimento	14
2.4 – Propriedades electrónicas das estruturas Si/Ge	17
2.5 – Ilhas de Ge em Si	21
<i>Perspectiva histórica</i>	21
<i>Evolução morfológica</i>	22
<i>Caracterização óptica: fotoluminescência</i>	27
<i>Caracterização estrutural: difracção de raios-X e retrodispersão de Rutherford e canalização iónica</i>	29
2.6 – Referências	32

Introdução

Um material semiconductor pode ser caracterizado pela sua energia de hiato, que separa o topo da banda de valência do mínimo da banda de condução. À temperatura de 0 K, o mínimo da banda de condução de um semiconductor encontra-se completamente vazia, pelo que o material se comporta como um isolador. Com o aumento da temperatura aumenta a probabilidade de passagem dos electrões do topo da banda de valência para o mínimo da banda de condução. Com o aumento da probabilidade de passagem dos electrões, o material aumenta a sua condutividade.

As propriedades electrónicas de um semiconductor podem ser alteradas, a partir da introdução de impurezas, podendo-se aumentar o número de electrões na banda de condução (dopagem tipo n) aumentar os buracos na banda de valência (dopagem tipo p) no semiconductor. O controlo das concentrações dos portadores livres nas respectivas bandas, permite a utilização dos semicondutores em diferentes dispositivos, tais como os díodos emissores de luz (LED).

A engenharia de bandas caracteriza-se por combinar materiais com estruturas de bandas diferentes e explorar os estados de tensão em cada camada resultantes dos desajustes das constantes de rede de forma a modelar as propriedades das heteroestruturas resultantes. A combinação de diferentes materiais, tais como o Si e o Ge em heteroestruturas permite ultrapassar algumas limitações associadas com a natureza indirecta da banda de hiato destes materiais. Das diferentes heteroestruturas as que contêm ilhas quânticas de Ge/Si apresentam uma enorme potencialidade para o desenvolvimento de dispositivos electrónicos e optoelectrónicos, tornando-se imperativo o estudo e a caracterização destas estruturas tanto a nível estrutural e óptico.

2.1 – Silício e germânio cristalinos

As propriedades físicas dos materiais estão relacionadas com a sua estrutura cristalina. Alguns semicondutores do grupo IV, como o Si e o Ge, cristalizam segundo a estrutura do diamante, a qual corresponde a uma rede cúbica de faces centradas com a base formada por dois átomos, nas posições $(0,0,0)$ e $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, da célula cúbica convencional [1,2]. A célula unitária da estrutura cristalina do diamante, está representada na figura 2.1, sendo a aresta desta célula, a , denominada por constante de rede. Algumas propriedades estruturais e ópticas do Si e do Ge cristalinos estão apresentados na tabela 2.1[3,4].

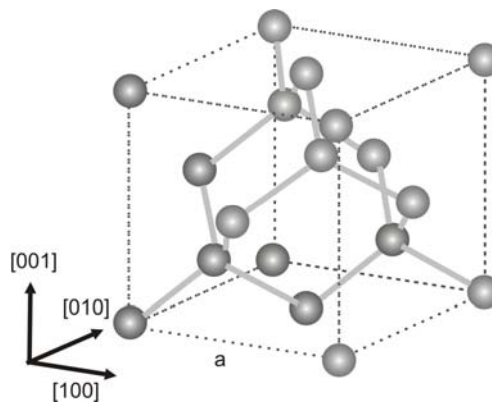


Figura 2.1 – Estrutura cristalina do diamante do Si e do Ge, com constante de rede a [1].

2.1.1 – Estrutura electrónica

Os níveis de energia electrónicos num semicondutor estão distribuídos em bandas permitidas separadas por bandas de hiato [1,5]. As bandas de energia que condicionam as propriedades ópticas e eléctricas dos semicondutores são as de valência e de condução. No espaço recíproco, o mínimo da banda de condução pode ocorrer ou não para o mesmo valor do vector de onda \vec{k} para o qual surge o máximo de banda de valência. No caso destes valores de \vec{k} serem coincidentes o semicondutor diz-se de banda de hiato directa, enquanto que no caso de não haver coincidência dos valores de \vec{k} , o semicondutor diz-se de banda de hiato indirecta. No primeiro caso, as transições de portadores de carga entre os extremos das duas bandas não envolvem fonões da rede. No entanto, no segundo caso existe a necessidade de conservar o momento linear na

transição. Os semicondutores GaAs e InP, por um lado, e Si e Ge, por outro, são exemplos de semicondutores com banda de hiato directa e indirecta, respectivamente.

Tabela 2.1 – Propriedades do Si e do Ge, à temperatura ambiente [3,4].

Propriedade		Silício	Germânio
Átomos/cm ³		5.0x10 ²²	4.42x10 ²²
Número atómico		14	32
Massa atómica (g mol ⁻¹)		28.09	72.60
Índice de refacção, n		3.42	4.0
Ponto de fusão (K)		1685	1210.4
Densidade de massa, d (g cm ⁻³)		2.329	5.3234
Constante dieléctrica, ϵ		11.9	16.2
Temperatura de Debye (K)		640	374
Condutividade térmica (W cm ⁻¹ K ⁻¹)		1.3	0.58
Constante de rede, a (Å)		5.431	5.6579
Energia do hiato, E_g (eV)		1.11(Δ)	0.664(L)
Massa efectiva do electrão (m_0)	Longitudinal, m_l	0.91	1.59
	Transversal, m_t	0.19	0.08
Massa efectiva do buraco (m_0)	Pesado, m_{hh}	0.54	0.28
	Leve, m_{lh}	0.15	0.04
	Spin-órbita, m_{SO}	0.23	0.09
Energia spin-órbita, Δ_{SO} (meV)		44	290
Mobilidade dos electrões (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)		1450	3900
Mobilidade dos buracos (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)		505	1800

Na figura 2.2 [3] estão representadas as estruturas de bandas de energia para o Si e para o Ge. Nesta representação não é tida em conta a interacção spin-órbita, para o Si, o que já acontece para o Ge. Tal como se verifica na figura, o mínimo da banda de condução (simetria Δ_1) encontra-se segundo as direcções <100> da primeira zona de

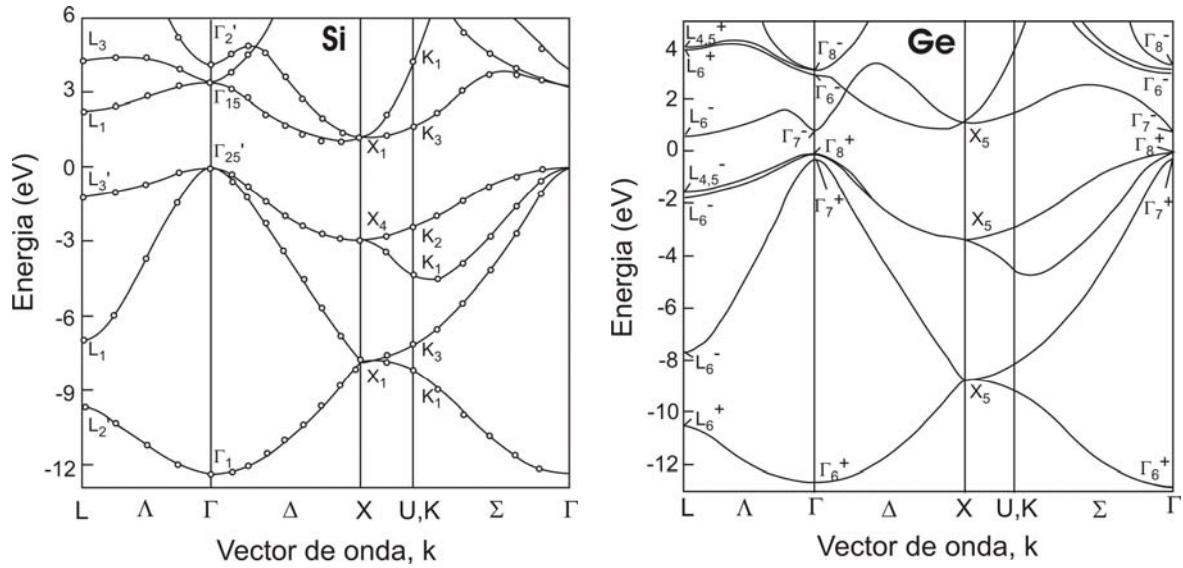


Figura 2.2 – Estrutura de bandas para o Si (sem a interacção spin-órbita) e para o Ge (tendo em conta a interacção spin-órbita) [3].

Brillouin¹, localizado a $\sim 0.85 k_x$ (sendo X o ponto extremo desta zona para as direcções $\langle 100 \rangle$). No caso do Ge, o mínimo da banda de condução situa-se na fronteira da primeira zona de Brillouin, segundo as direcções $\langle 111 \rangle$ (simetria L_6). Para ambos os materiais, o máximo da banda de valência localiza-se no centro da primeira zona de Brillouin (simetria $\Gamma_{25'}$ para o Si e Γ_8^+ para o Ge). Devido à interacção spin-órbita, ocorre um levantamento parcial da degenerescência no topo da banda de valência, sendo esta separação spin-órbita de 44 meV, para o Si e de 290 meV para o Ge [3].

Uma vez que existem na família $\langle 100 \rangle$, 6 direcções equivalentes entre si, e na família $\langle 111 \rangle$, 8 direcções equivalentes, o mínimo da banda de condução tem uma degenerescência 6 para o Si e 8 para o Ge. Na figura 2.3 [6] estão representados os vales em torno dos mínimos da banda de condução para os dois materiais.

Tal como foi referido anteriormente, devido ao hiato indirecto do Si e do Ge, a excitação de um electrão da banda de valência para o mínimo da banda de condução envolve a participação de um fonão. No caso do Si, na direcção $\Gamma - X$ podem ser envolvidos no processo três fonões com energias [7]:

$$\hbar\omega = 18.4 \pm 0.2 \text{ meV}, \quad \text{modo TA,}$$

$$\hbar\omega = 56.2 \pm 1 \text{ meV}, \quad \text{modo LO,}$$

¹ A primeira zona de Brillouin é definida como sendo o menor volume delimitado pelos planos perpendiculares aos segmentos de recta que unem um dado ponto aos seus vizinhos mais próximos.

$$\hbar\omega = 58.0 \pm 1 \text{ meV}, \quad \text{modo TO.}$$

Para o Ge [8]:

$$\hbar\omega = 36 \text{ meV}, \quad \text{modo TO.}$$

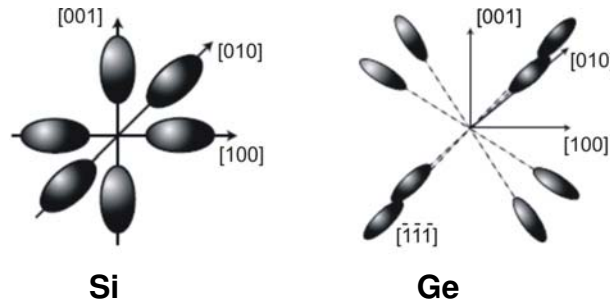


Figura 2.3 – Vales da banda de condução do silício ao longo da direcção [100] e vales da banda de condução para o germânio ao longo da direcção [111].

2.2. – Densidade de estados

A densidade de estados para os electrões na banda de condução é dada pelo número de estados por unidade de volume contidos na gama de energias $(E, E + dE)$ [9]:

$$\rho(E)dE = \text{número de estados de energia por unidade de volume na gama de energias } (E, E + dE) \quad (2.1)$$

Consideremos que a energia do electrão se situa próxima do mínimo da banda de condução. Neste caso, a relação de dispersão pode ser aproximada a uma parábola:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (2.2)$$

em que k é o vector de onda, e m^* é massa efectiva dada por $\left(\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \right)$. Se

considerarmos uma calote esférica no espaço recíproco cujas superfícies interna e externa são dadas pelas energias E e $E + dE$, respectivamente, a densidade de estados é calculada com base no número de valores de \vec{k} contidos dentro desta calote (figura 2.4). Como os valores de \vec{k} por unidade de volume no espaço dos \vec{k} são dados por $\frac{1}{(2\pi)^3}$, o número de estados contidos na gama de energias $(E, E + dE)$ é [9]:

$$\text{Número de estados} = \frac{1}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk \quad (2.3)$$

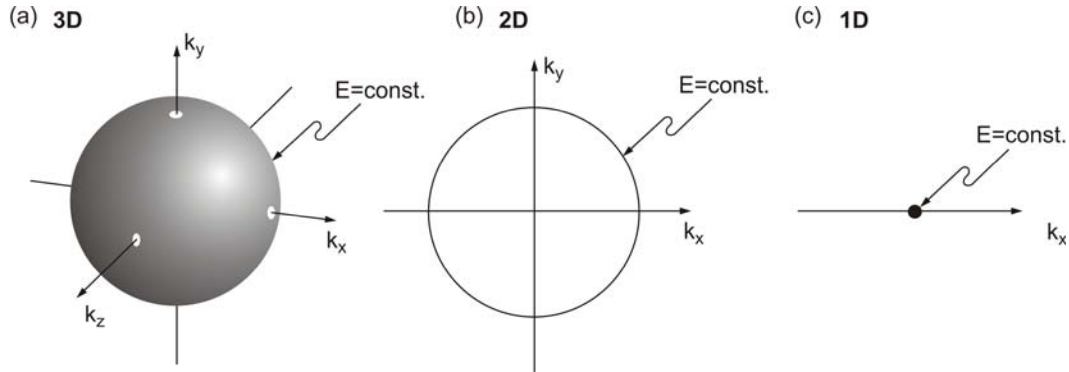


Figura 2.4 – Calotes de energia constantes para sistemas (a) 3D, (b) 2D e (c) 1D. As calotes são uma esfera, círculo e um ponto para os sistemas 3D, 2D e 1D, respectivamente.

Re-escrevendo a equação (2.3) em função da energia, E , obtém-se:

$$\text{Número de estados} = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (2.4)$$

Como cada estado pode ser ocupado por dois electrões com spin oposto, a expressão anterior é multiplicada por um factor de 2:

$$\rho(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (2.5)$$

No caso de o mínimo da banda de condução surgir para E_c a densidade de estados é dada por:

$$\rho(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2}, \text{ para } E \geq E_c \quad (2.6)$$

O formalismo descrito anteriormente foi efectuado para um material volúmico, no qual os electrões se movem livremente segundo as três direcções (3D) espaciais (x , y e z). Para as heteroestruturas os portadores de carga sofrem um confinamento segundo uma ou mais direcções: camadas quânticas, confinamento segundo uma direcção; fios quânticos, confinamento segundo duas direcções; ilhas quânticas, confinamento segundo três direcções (figura 2.5) [1,5,10].

Para estes sistemas com diferentes confinamento a densidade de estados sofre necessariamente alterações.

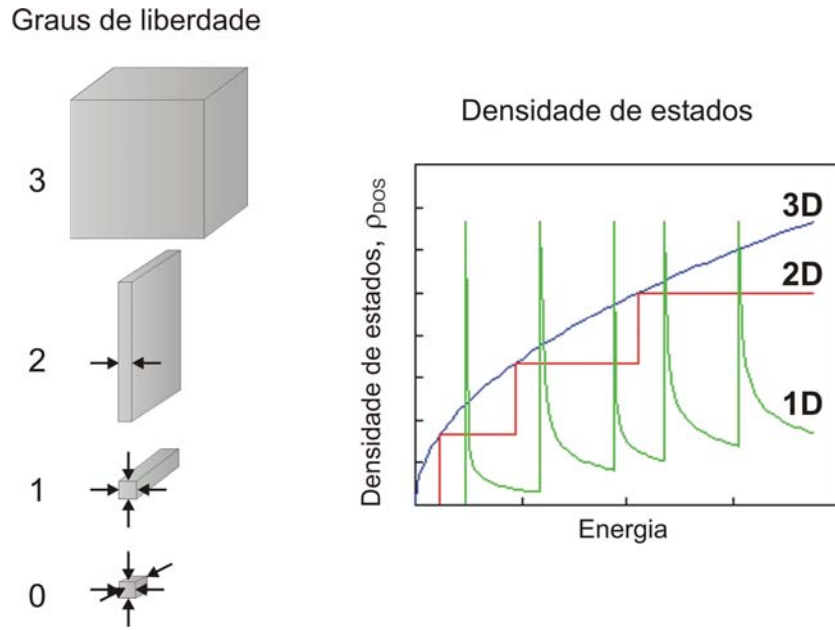


Figura 2.5 – Densidade de estados dos electrões com 3, 2, 1 e 0 graus de liberdade (sistemas volumicos, camadas quânticas, fios quânticos e ilhas quânticas, respectivamente).

(a) Camada quântica (2D)

Para um sistema 2D a densidade de estados é definida como [10]:

$$\rho^{2D}(E) = \frac{m^*}{\pi \hbar^2}, \text{ para } E \geq E_0 \quad (2.7)$$

sendo E_0 a energia do estado fundamental na camada quântica, para a direcção de confinamento. Se a camada quântica tiver mais do que um nível discreto segundo a direcção de confinamento, a densidade de estados total será dada por:

$$\rho^{2D}(E) = \frac{m^*}{\pi \hbar^2} \sum_n \sigma(E - E_n) \quad (2.8)$$

em que E_n são as energias dos estados quantificados segundo a direcção de confinamento e $\sigma(E - E_n)$ é uma função degrau.

(b) Fios quânticos (1D)

Para um sistema 1D, a densidade de estados é dada por [10]:

$$\rho^{1D}(E) = \frac{1}{\pi \hbar} \left(\frac{m^*}{2(E - E_0)} \right)^{1/2}, \text{ para } E \geq E_0 \quad (2.9)$$

Para mais do que um estado quantificado segundo as direcções de confinamento, a densidade de estados total é definida por:

$$\rho^{1D}(E) = \frac{1}{\pi \hbar} \sum_n \left(\frac{m^*}{2(E - E_n)} \sigma(E - E_n) \right)^{1/2} \quad (2.10)$$

sendo E_n as energias dos estados quantificados segundo as direcções de confinamento do fio quântico.

(c) Ilhas quânticas (0D)

Em estruturas 0D, os valores de \vec{k} estão quantificados segundo as três direcções espaciais, consequentemente, não existem bandas no espaço recíproco que possam ser preenchidos com electrões. Os níveis de energia discretos de um sistema 0D podem ser ocupado apenas por dois electrões, devido ao seu estado de spin ($\pm 1/2$). Assim, a densidade de estados é descrita pela função δ :

$$\rho^{0D}(E) = 2 \delta(E - E_0) \quad (2.11)$$

Se existirem vários estados quânticos no sistema considerado, a densidade de estados será dada por:

$$\rho^{0D}(E) = \sum_n 2 \delta(E - E_n) \quad (2.12)$$

Por forma a simplificar o cálculo da população de portadores de carga na banda de condução e na de valência, normalmente é utilizada a noção de densidade de estados efectiva [9]. O cálculo da densidade de estado efectivo é efectuado supondo que a energia do electrão se situa no fundo da banda. Desta forma, para um sistema 3, a densidade de estados efectiva é dada por [11]:

$$N_c^{3D} = 2 \left(\frac{m^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2.13)$$

Para os sistemas 2D, 1D e 0D, são obtidas as seguintes expressões para as densidades de estados efectiva [11]:

$$N_c^{2D} = \frac{m^*}{\pi \hbar^2} k_B T, \quad \text{para 2D} \quad (2.14)$$

$$N_c^{1D} = \sqrt{\frac{m^* k_B T}{2 \pi \hbar^2}}, \quad \text{para 1D} \quad (2.15)$$

$$N_c^{0D} = 2, \quad \text{para 0D} \quad (2.16)$$

Na tabela 2.2 é feito um resumo das expressões da densidade de estados e da densidade de estados efectiva, para as estruturas tridimensionais e para os sistemas 2D, 1D e 0D.

Tabela 2.2 – Densidade de estados para os semicondutores com 3D, 2D, 1D e 0D. E_c é o mínimo da banda de condução e $\sigma(E)$ é a função de degrau.

Graus de liberdade	Densidade de estados	Densidade de estados efectiva
3D	$\rho^{3D} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_c}$	$N_c^{3D} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{m^* k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$
2D	$\rho^{2D} = \frac{m^*}{\pi \hbar^2} \sigma(E - E_c)$	$N_c^{2D} = \frac{m^*}{\pi \hbar^2} k_B T$
1D	$\rho^{1D} = \frac{m^*}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{m^*}{2(E - E_c)}}$	$N_c^{1D} = \sqrt{\frac{m^* k_B T}{2\pi \hbar^2}}$
0D	$\rho^{0D} = 2\delta(E - E_c)$	$N_c^{0D} = 2$

2.3 – Modos de crescimento epitaxiais

Em sistemas heteroepitaxiais de multicamadas existem várias processos que contribuem para a forma como o crescimento da camada epitaxial ocorre. Temos que ter em conta a energia livre de superfície do substrato, σ_{sub} , e da camada epitaxial, σ_{epi} , a energia de interface entre o substrato e a camada epitaxial, $\gamma_{\text{sub-epi}}$, e a energia de

deformação da camada epitaxial, $\lambda_{\text{epi}}(f, t)$, associada com o desajuste do parâmetro de rede entre a camada epitaxial e o substrato.

Devido à energia de deformação acumulada com o aumento da espessura, t , da camada epitaxial, verifica-se que o termo de energia de deformação desempenha um papel fundamental na formação da camada epitaxial. A energia de deformação da camada epitaxial é dada por [12]:

$$\lambda_{\text{epi}}(f, t) = \frac{M_E}{(1-\nu)} \cdot \varepsilon^2 t \quad (2.17)$$

em que M_E é o módulo de elasticidade ($M_E(\text{Si}) = 2.503 \times 10^{11} \text{ Pa}$; $M_E(\text{Ge}) = 1.945 \times 10^{11} \text{ Pa}$); ν é o coeficiente de Poisson ($\nu_{\text{Si}} = 0.279$; $\nu_{\text{Ge}} = 0.270$) e ε é a deformação elástica no plano da camada epitaxial. A partir da equação 2.17 vemos que a energia da deformação da camada epitaxial depende da espessura da camada, do desajuste de rede (f) entre o substrato e a camada epitaxial e da deformação elástica no plano da camada epitaxial, ε . Para uma rede cúbica, o desajuste de rede f referido anteriormente é definido como [13]:

$$f^{\text{cúbica}} = \frac{a_{\text{epi}}^{\text{cúbica}} - a_{\text{sub}}^{\text{cúbica}}}{a_{\text{sub}}^{\text{cúbica}}} \quad (2.18)$$

em que $a_{\text{epi}}^{\text{cúbica}}$ e $a_{\text{sub}}^{\text{cúbica}}$ são as constantes de rede da camada epitaxial e do substrato, respectivamente. A deformação elástica no plano da camada epitaxial, ε , está relacionada com o desajuste de rede, f , e com a média de deslocações presentes na interface através da seguinte expressão [13]:

$$\varepsilon = \frac{b}{p} - f, \quad \text{para camadas relaxadas, } a_{\text{epi},||} \neq a_{\text{sub}} \quad (2.19)$$

onde b é o comprimento do vector de “Burgers” [2] e p a distância média entre as deslocações;

$$\varepsilon = -f, \quad \text{para camadas pseudomórficas, } a_{\text{epi},||} = a_{\text{sub}} \quad (2.20)$$

sendo $a_{\text{epi},||}$ a constante de rede paralela, da camada epitaxial.

Tendo em conta as considerações energéticas, podem ser distinguidos três modos de crescimento heteroepitaxial [12,14]:

$$1) \lambda_{\text{epi}}(f, t) = 0; \sigma_{\text{epi}} + \gamma_{\text{epi-sub}} < \sigma_{\text{sub}}$$

Neste caso, a energia de deformação da camada epitaxial é nula e a soma da energia livre da camada epitaxial, σ_{epi} , com a energia de interface entre a camada epitaxial e o substrato, $\gamma_{\text{epi-sub}}$, é inferior à energia livre do substrato, σ_{sub} . Nestas condições energéticas o crescimento ocorre camada-a-camada sendo designado de Frank-van der Merwe – FvdM (figura 2.6(a)).

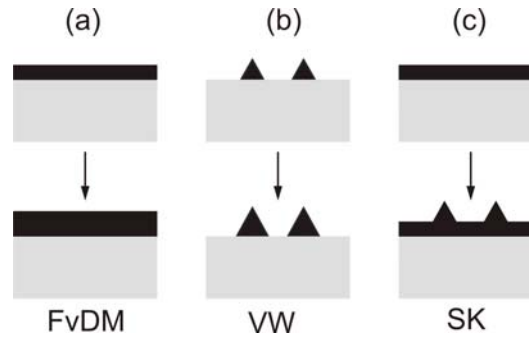


Figura 2.6 – Diagramas esquemáticos dos três modos de crescimento: (a) Frank-van der Merwe (FvdM), (b) Volmer-Weber (VW) e (c) Stranski-Krastanow (SK) [14].

$$2) \lambda_{\text{epi}}(f, t) = 0; \sigma_{\text{epi}} + \gamma_{\text{epi-sub}} > \sigma_{\text{sub}}$$

Nesta situação, apesar da energia de deformação ser nula, a formação de ilhas 3D é a forma mais favorável, uma vez que a soma das energias σ_{epi} e $\gamma_{\text{epi-sub}}$ são superiores à energia livre do substrato. A cobertura do substrato é termodinamicamente desfavorável, e por isso verifica-se a nucleação das ilhas, sem que se verifique o crescimento da camada epitaxial. Este modo de crescimento é denominado por modo de crescimento de Volmer-Weber – VW (figura 2.6(b)).

$$3) \lambda_{\text{epi}}(f, t) \neq 0; \begin{cases} \sigma_{\text{epi}} + \gamma_{\text{sub-epi}} + \lambda_{\text{epi}}(f, 0) < \sigma_{\text{sub}}; \\ \sigma_{\text{epi}} + \gamma_{\text{sub-epi}} + \lambda_{\text{epi}}(f, t_{3D}) > \sigma_{\text{sub}} \end{cases}$$

Nestas considerações energéticas, o crescimento começa por ser bi-dimensional (2D) com uma camada quântica e a partir de uma espessura crítica, t_{3D} , passa a ser tri-dimensional (3D). Desta forma verifica-se o aparecimento de ilhas no topo da camada quântica. Este modo de crescimento é denominado de Stranski-Krastanow (SK - figura 2.6(c)). Este modo de crescimento é essencialmente provocado pela instabilidade termodinâmica.

Quando o valor do desajuste de rede entre o material depositado e o substrato, f , é inferior a 2%, a deformação induzida é muito pequena pelo que pode ser desprezada, e então, o crescimento prossegue segundo um dos dois primeiros modos de crescimento

(FvdM ou VW). Se, por outro lado, o desajuste de rede for superior a 2%, a camada depositada espalha-se inicialmente sobre o substrato, ocorrendo posteriormente a formação de ilhas segundo o modo de crescimento de SK. Este caso acontece quando é crescido Ge em substratos de Si, uma vez que o desajuste de rede entre o Si e o Ge, que pode ser determinado a partir da equação (2.18), é de $\sim 4.18\%$. Uma vez que um dos factores que governa o modo de crescimento são as energias livres de superfície (σ_{Si} e σ_{Ge} , para o Si e para o Ge, respectivamente), e como $\sigma_{\text{Ge}} < \sigma_{\text{Si}}$, então inicialmente o crescimento procede através da formação de uma camada bi-dimensional (2D) sob tensão (denominada de camada quântica), até atingir uma espessura crítica, a qual varia aproximadamente entre 3 e 5 monocamadas (ML – *monolayer*), dependendo dos parâmetros de crescimento [15,16], a partir da qual se verifica a nucleação das ilhas, procedendo então o crescimento tri-dimensionalmente (3D). O crescimento 3D acontece quando as condições de crescimento permitem uma mobilidade dos átomos à superfície suficiente, mas limitada para a interdifusão volúmica, e corresponde às configurações atómicas que minimizam a energia do sistema. Os átomos no topo das ilhas relaxam para a constante de rede do Ge volúmico e a energia elástica libertada excede o aumento na energia de superfície. As ilhas crescidas segundo este modo, são caracterizadas por conterem uma baixa densidade de deslocações [15,17].

2.4 – Propriedades electrónicas das estruturas Si/Ge

A manipulação de espécies químicas diferentes, tal como acontece para ligas de Si/Ge, ou a engenharia de bandas, resultam na alteração das propriedades dos materiais individuais, a qual permitem modelar as propriedades macroscópicas da liga ou das heteroestruturas crescidas.

A dependência na concentração de Ge (x) da energia de hiato da liga $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ é mostrada na figura 2.7 [18]. Observa-se uma mudança abrupta do comportamento da energia de hiato com a concentração de Ge para um valor de ~ 0.85 . Para concentrações inferiores a este valor, verifica-se que o mínimo da banda de condução deriva do Si, ou seja, com simetria Δ_1 , enquanto que, para concentrações superiores a ~ 0.85 , o mínimo da banda de condução deriva do Ge, com simetria L_6 .

O efeito da deformação compressiva para uma liga de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ crescida em Si(100), é mostrado na figura 2.7. Observa-se que o efeito da deformação provoca um levantamento parcial da degenerescência no topo da banda de valência surgindo duas bandas nas quais os buracos têm massas efectivas distintas. Numa banda os buracos

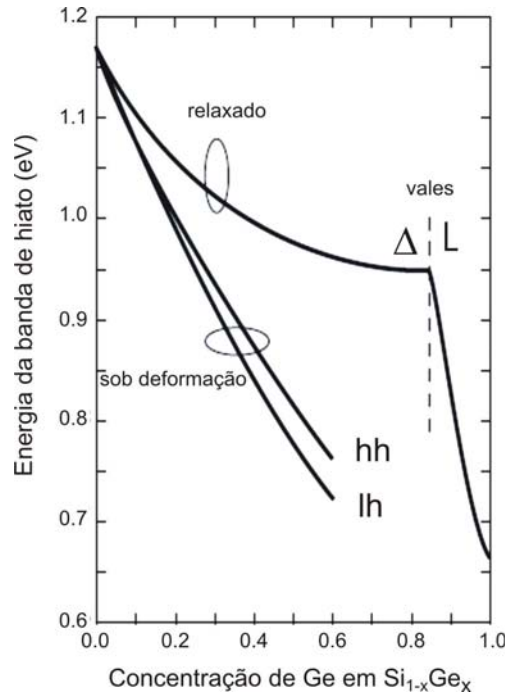


Figura 2.7 – Energia da banda de hiato (eV) em função da concentração de Ge de uma liga de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sob deformação, e relaxada crescida sob um substrato de Si volúmico [18].

dizem-se leves (lh) e noutra pesados (hh). A separação entre as bandas aumenta com o incremento da concentração de Ge na liga.

Existem duas componentes da deformação que afectam a estrutura de bandas: a deformação hidrostática e a deformação uniaxial (figura 2.8) [19]. A deformação hidrostática resulta da alteração do volume do material, e provoca um deslocamento das banda de condução e de valência para energias superiores ou inferiores, da seguinte forma [19]:

$$\begin{aligned}\Delta E_c &= a_c \frac{\Delta V}{V} = a_c (2\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}) = 2\varepsilon_{\parallel} \frac{1-2\nu}{1-\nu} a_c \\ \Delta E_v &= a_v \frac{\Delta V}{V} = a_v (2\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}) = 2\varepsilon_{\parallel} \frac{1-2\nu}{1-\nu} a_v\end{aligned}\quad (2.21)$$

em que ΔE_c e ΔE_v são os desvios em energia das bandas de condução e de valência,



Figura 2.8 – Diagrama esquemático das contribuições da deformação hidrostática e uniaxial. A deformação hidrostática provoca o deslocamento do topo da banda e a deformação uniaxial provoca um desdobramento [6].

respectivamente; a_c é o potencial de deformação hidrostática para a banda de condução e a_v o potencial de deformação hidrostática para a banda de valência; ε_{\parallel} e ε_{\perp} são as deformações paralela e perpendicular, respectivamente; e ν é o coeficiente de Poisson.

Por outro lado, a deformação uniaxial provoca um desdobramento, tanto da banda de condução como da banda de valência. O efeito da deformação numa liga de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ num substrato virtual de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ está representado na figura 2.9 [6]. Mostra-se que a aplicação de uma deformação uniaxial leva a uma desdobramento da banda de condução, $\Delta(6)$, em quatro vales no plano, $\Delta(4)$, e dois outros vales ao longo da direcção de crescimento, $\Delta(2)$ de acordo com [4]

$$\Delta E_c^{\Delta} = \begin{cases} +\frac{2}{3}\Xi_u^{\Delta}(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel}), & \text{para a banda } \Delta(2) \\ -\frac{1}{3}\Xi_u^{\Delta}(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel}), & \text{para a banda } \Delta(4) \end{cases} \quad (2.22)$$

com Ξ_u^{Δ} sendo o potencial de deformação da banda $\Delta(6)$. Para uma deformação uniaxial do tipo compressivo, a banda $\Delta(2)$ desloca-se para energias mais altas, enquanto que a banda $\Delta(4)$ desloca-se para energias mais baixas. No caso da deformação uniaxial ser do tipo distensivo, os deslocamentos das duas bandas são em sentidos opostos aos anteriores.

A aplicação da deformação uniaxial provoca igualmente um desdobramento na banda de valência, como se verifica na figura 2.9. Para compressão, no centro da primeira zona de Brillouin, verifica-se que a banda de buracos leves se desloca para maiores energias enquanto que a banda de buracos pesados se desloca para menores energias. Para distensão observa-se um deslocamento das bandas anteriores em sentidos opostos. Num caso geral, as duas componentes da deformação têm de ser tidas em conta, sendo a alteração da energia do hiato dada na forma [19]:

$$\Delta E_g = \left(\Xi_d + \frac{1}{3}\Xi_u - a \right) \vec{1} \cdot \vec{\varepsilon} \quad (2.23)$$

em que as Ξ_d e Ξ_u são os potenciais de deformação, $\vec{1}$ é o tensor unitário, e a está relacionado com o deslocamento da banda de valência, $\vec{\varepsilon}$ é o tensor de deformação. As quantidades $\left(\Xi_d + \frac{1}{3}\Xi_u \right)$ e a são difíceis de calcular ou medir, uma vez que se referem a alterações nas bandas numa escala absoluta, contudo $\left(\Xi_d + \frac{1}{3}\Xi_u - a \right)$ é referente a uma alteração relativa nas posições das bandas, sendo por isso, mais fácil de determinar.

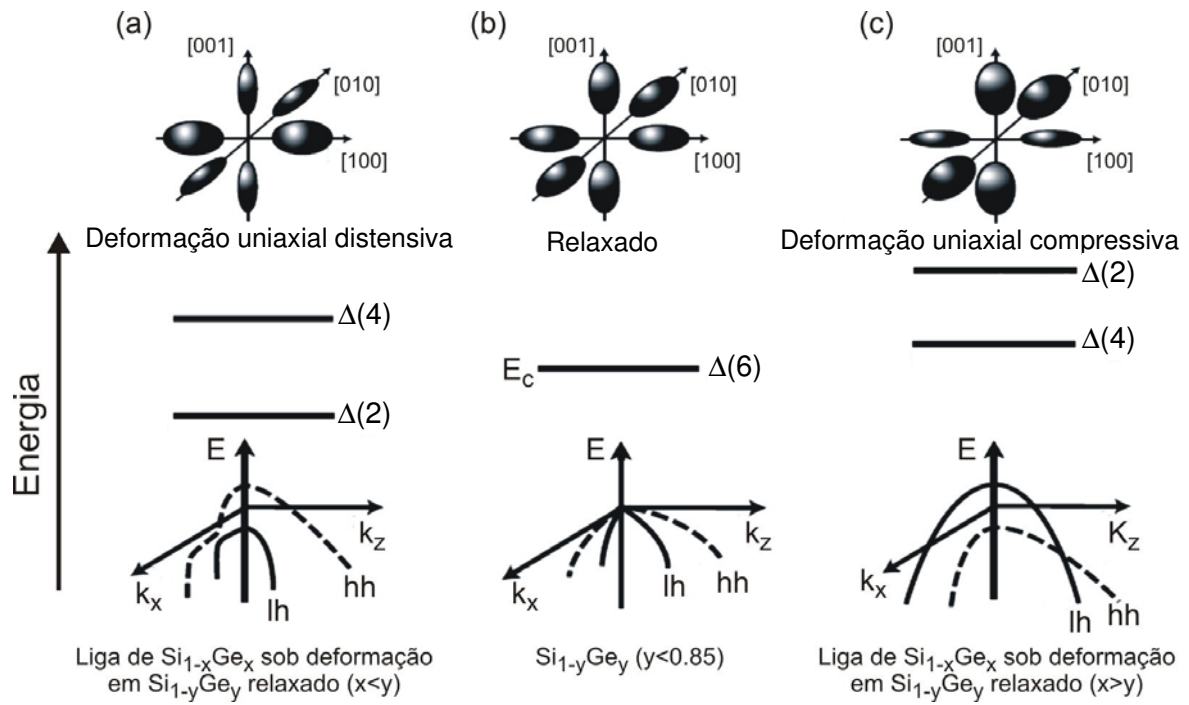


Figura 2.9 – Estrutura de vales para a banda de condução, e o seu desdobramento, e esquema da banda de valência para uma (a) liga de Si_{1-x}Ge_x deformada uniaxialmente sob distensão crescida num substrato virtual de Si_{1-y}Ge_y(100), com x < y, (b) silício volúmico em Si_{1-y}Ge_y(100) relaxado com y < 0.85 e (c) liga de Si_{1-x}Ge_x deformada uniaxialmente sob compressão crescida num substrato virtual Si_{1-y}Ge_y, com x > y [6].

Os resultados experimentais da energia do excitão-livre foram ajustados com duas equações quadráticas em função da concentração de Ge na liga, uma para x < 0.85 e outra para x > 0.85, tendo sido determinada a energia de hiato [8]

$$E_g = 1.155 - 0.43x + 0.206x^2 \text{ (eV)} \quad \text{para } x < 0.85 \quad (2.24)$$

$$E_g = 2.010 - 1.27x \text{ (eV)} \quad \text{para } x > 0.85 \quad (2.25)$$

Na figura 2.10 [6] estão representadas um conjunto completo de energias de hiato para diferentes composições de Ge numa heteroestrutura sob deformação em cima de substratos virtuais com diferentes concentrações de Ge.

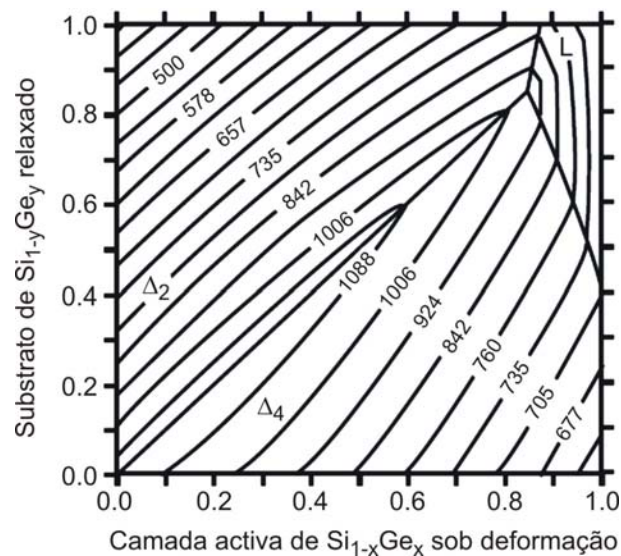


Figura 2.10 – Energia da banda de hiato (meV) para uma liga de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sob deformação crescida num substrato virtual de $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$. Os dados obtidos para as camadas deformadas compressivamente foram determinados pela teoria do pseudopotencial [6].

2.5 – Ilhas de Ge em Si

Tal como foi referido no capítulo 1, a necessidade de desenvolver dispositivos com melhores performances e compatíveis com a tecnologia de silício já existente, levou a que fossem desenvolvidas heteroestruturas semicondutoras de Si e Ge, nomeadamente ilhas de Ge, que teoricamente podem ter a sua distribuição de energias idêntica à de um átomo, com níveis de energia discretos. Para que se verifique este comportamento, é necessário que as ilhas crescidas sejam da ordem do raio de Bohr do excitão (7-8 nm para o Si/Ge) e com elevada densidade.

Perspectiva histórica

O crescimento epitaxial, por feixe molecular, de heteroestruturas de Si/Ge foi realizado pela primeira vez em 1975 por E. Kasper *et al* [20], que cresceram estruturas em super-redes de Si/SiGe de período pequeno. Desde então tem vindo a ser desenvolvido muito trabalho por forma a permitir um melhoramento tecnológico da técnica de deposição por feixe molecular. Conjuntamente, foram desenvolvidos estudos experimentais durante o crescimento de filmes e heteroestruturas, tais como a relaxação da constante rede em

sistemas de camadas sob tensão, segregação, interdifusão e o efeito dos surfactantes (*surfactants*) nas superfícies de crescimento.

Os primeiros trabalhos sobre o crescimento epitaxial de ilhas de Ge e de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ em substratos de Si datam dos finais da década de 80 [17,21,22]. Desde então, a comunidade científica tem vindo a estudar exaustivamente a evolução morfológica das ilhas de Ge (tamanho e forma), com as condições de crescimento [15,23,24,25,26] e a caracteriza-las quer a nível óptico [16,27,28,29] como a nível estrutural [30,31,32,33,34]. A manipulação das nano-estruturas auto-organizadas foi efectuada através da optimização dos parâmetros de crescimento, nomeadamente, a temperatura de crescimento, a espessura das camadas de Si e de Ge depositadas, a utilização de surfactantes (por exemplo, Sb), a composição da camada intermédia (*buffer*), e utilização de outros materiais (por exemplo, SiO_2 e C).

Na última década, e com o objectivo de serem crescidas ilhas de Ge com dimensões inferiores e com uma maior densidade, têm vindo a ser apresentados trabalhos com ilhas de Ge crescidas através de uma camada ultrafina de SiO_2 [35,36]. Shklyaev *et al* [35] cresceram e caracterizaram este tipo de ilhas tendo observado que as ilhas crescidas apresentam dimensões inferiores a 7 nm (de diâmetro da sua base) e com uma altura de 2.5 nm, e com uma densidade de ilhas de $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

Evolução morfológica

A evolução morfológica das ilhas de Ge e de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ em substratos de Si tem vindo a ser estudada extensivamente. Foram Y. – M. Mo *et al* em 1990 [17] quem primeiro fizeram uma caracterização morfológica das ilhas de Ge. Eles observaram que a transição do crescimento 2D para 3D ocorria para uma deposição de Ge superior a 3 a 4 ML, identificando a formação de cabanas (*hut*) com orientação das faces segundo {105}. Neste trabalho, identificaram igualmente um estado de transição metaestável para a formação de ilhas maiores. Estes estudos vieram a ser confirmados e aprofundados por diversos autores [23,28], que observaram a formação de cabanas na fase inicial do crescimento das ilhas de Ge, para uma deposição de ~3 ML de Ge. Um aumento de Ge depositado leva à formação de ilhas com dimensões superiores em que a sua forma passa de cabanas para cúpulas (*domes*) [23]. As superfícies destas cúpulas apresentam faces com orientações cristalográficas predominantes segundo {113}, {102} e {105} que sofrem uma série de transformações morfológicas com o aumento da quantidade de Ge depositado. Com o aumento de Ge depositado, são formadas ilhas em forma de cúpulas

grandes relaxadas denominadas de super-cúpulas (*super-domes*), que são formadas com deslocções na sua base [23].

A evolução da morfologia das ilhas de Ge com a espessura da camada depositada de Ge pode ser ilustrada tal como indicado na figura 2.11 [37]. Verifica-se que para uma quantidade menor de Ge depositada, assiste-se à formação de ilhas de Ge em forma de cabanas. Com o aumento da quantidade de Ge depositada, é verificado um aumento do tamanho das ilhas (comprimento da base e altura), e a formação de cúpulas. Posteriormente, verifica-se a formação de super-cúpulas, para uma deposição de Ge superior.

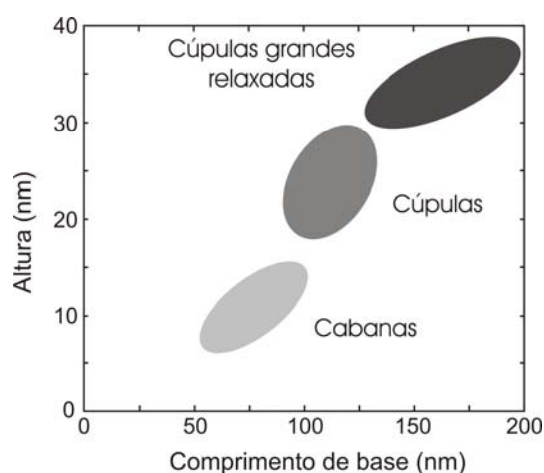


Figura 2.11 – Esquema da morfologia das ilhas em função do comprimento da base (nm) e da sua altura (nm). Mostra-se a variação da sua morfologia e do seu tamanho com a quantidade de Ge depositado (desde aproximadamente 3 a 5 ML (cinzento claro) até >10 ML de Ge (cinzento mais escuro)) [37].

Uma característica importante deste sistema de ilhas é a co-existência de ilhas com a forma de cabanas com orientação {105} com ilhas em forma de cúpula com faces múltiplas, o que resulta numa distribuição bimodal. As ilhas em forma de cabanas têm uma razão altura/base baixa, e à medida que evoluem para cúpulas, a razão altura/base tende a aumentar, verificando-se a relaxação da constante de rede das ilhas para o valor da constante de rede do Ge. As cúpulas que inicialmente se encontram deformadas coerentemente, evoluem desta forma para cúpulas grandes relaxadas (“super-cúpulas”), até ao ponto em que a energia libertada excede a energia livre de superfície. Verifica-se uma transição complexa entre a forma das cabanas para as cúpulas tendo sido observadas configurações intermédias com o aumento da razão altura/base [38].

A evolução morfológica das ilhas pode ser discutida em termos energéticos [39]. A formação de ilhas requer uma determinada energia, E , que depende do volume da ilha (V), da energia livre superficial (incluída na quantidade Γ), do desajuste devido à deformação e do ângulo θ , que a face da ilha faz com a camada 2D, de acordo com a expressão [39]:

$$E = 4\Gamma V^{2/3} \tan^{1/3} \theta - 6A V \tan \theta \quad (2.27)$$

em que Γ é o aumento da energia livre que depende da energia superficial por unidade de área da camada 2D e da face da cabana, γ_{2D} e γ_c , respectivamente, e é dada por:

$$\Gamma = \gamma_{2D} \csc \theta - \gamma_c \cot \theta \quad (2.28)$$

O parâmetro A depende da tensão, e é dada por:

$$A = \sigma_{||}^2 \frac{(1-\nu)}{2\pi G} \quad (2.29)$$

em que $\sigma_{||}$ é a tensão devido ao desajuste no plano, ν é o coeficiente de Poisson e G é o coeficiente de cisalhamento do Si. Esta energia aumenta até um valor máximo, E_{\max} , para um determinado volume crítico, V_c , a partir do qual, a energia começa a diminuir (figura 2.12). Desta forma, E_{\max} corresponde à energia de activação para a formação das ilhas, que depende da orientação da face.

Para o crescimento de ilhas de Ge em Si (001), pode-se verificar na figura 2.12, que a formação de ilhas com faces {105} é a mais favorável uma vez que apresenta uma energia de activação inferior às outras orientações, o que explica a transição da camada 2D para cabanas com faces {105}.

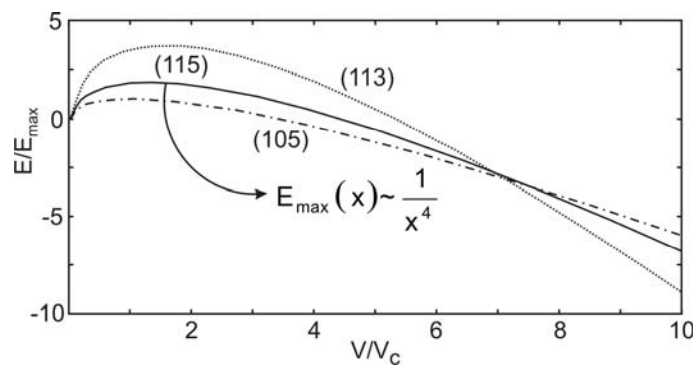


Figura 2.12 – Dependência da razão das energias E/E_{\max} em função da razão do volume das ilhas crescidas, V/V_c [37].

De referir que E_{\max} aumenta com $\frac{1}{\varepsilon^4}$ (na figura ε está definida como x) e que é extremamente elevada num sistema de baixa deformação, tornando a transição para o modo de crescimento 3D de SK, pouco favorável. A equação (2.27) prevê que não exista um tamanho para as ilhas estável a partir do momento em que a ilha cresce, uma vez que E diminui com o aumento do volume da ilha. O formalismo descrito não tem em conta os efeitos da tensão nas energias de superfície, uma vez que o seu efeito é muito pequeno para resultar no crescimento de ilhas com tamanhos estáveis [40,41]. Com o aumento do volume das ilhas, existe a tendência para o aparecimento de ilhas com orientações de faces diversas, para permitir desta forma uma minimização da energia livre do sistema. À medida que uma maior quantidade de Ge é depositado, as ilhas de Ge em forma de cabanas evoluem para cúpulas com faces mais inclinadas (com θ superiores), como $\{113\}$, $\{115\}$ e $\{111\}$.

Um outro parâmetro que influencia o crescimento das ilhas é a temperatura de deposição da camada de Ge, tendo sido efectuados diferentes estudos em que foi verificada alteração na morfologia das ilhas de Ge com a temperatura de deposição daquela camada. [23,42]. Foi observado que, enquanto que para temperaturas de crescimento superiores a 600 °C a forma das ilhas era predominantemente a de cúpulas de grandes dimensões, para temperaturas de crescimento inferiores, as ilhas formadas apresentam uma forma de cabanas [43]. Foi igualmente observado que as ilhas crescidas a baixas temperaturas, apesar de serem caracterizadas por dimensões reduzidas e elevada densidade, possuem bastantes defeitos, nomeadamente deslocações [44]. Por outro lado as ilhas crescidas a temperaturas superiores apresentam uma densidade de deslocações baixa [23], apesar das suas dimensões serem superiores e a densidade de ilhas crescidas ser menor.

Um estudo completo da morfologia das ilhas em função da temperatura de crescimento e da espessura da camada de Ge depositada foi efectuada por S. A. Chaparro *et al* [23]. Neste trabalho é feita uma caracterização estrutural das ilhas de Ge crescidas a diferentes temperaturas de crescimento (450 °C e 650 °C) numa gama de espessuras de 3.5 a 14 ML. Estes autores observaram que uma baixa deposição leva ao aparecimento de pequenas ilhas em forma de cabanas que depois evoluem para cúpulas com um aumento da deposição. Verificaram de igual forma que temperaturas de crescimento elevadas levam a um aumento de caminhos activos para que as ilhas de Ge libertem a sua tensão acumulada, tais como a partir de intermistura de Si/Ge.

A deposição de uma camada de Si à superfície e a temperatura a que esta é depositada são outros dois factores que exercem uma influência forte na morfologia das ilhas crescidas [45,46,47]. A deposição desta camada de Si em cima das ilhas de Ge permite proteger as ilhas, sendo uma forma de as preservar. E. Mateeva *et al* [45] mostraram uma transformação da morfologia das ilhas de Ge de cabanas com faces orientadas segundo as direcções {105} para ilhas em forma de caixa truncadas com uma face (100) no topo da ilha. M. Stoffel *et al* [46] fizeram um estudo da morfologia das ilhas de Ge crescidas em função da temperatura de crescimento da camada superficial de Si. Os resultados obtidos revelaram um alisamento das ilhas, isto é, uma diminuição da altura e um aumento da sua base, para a deposição da camada de Si a temperaturas elevadas (840 °C). Por outro lado, identificaram novas faces para temperaturas intermédias de deposição (650 - 450 °C): para uma temperatura de 650 °C observaram uma face no topo das ilhas com orientação (100) enquanto que para uma temperatura de 450 °C observaram ilhas com base octogonal. Finalmente, para temperaturas mais baixas de deposição de Si (300 – 350 °C) verificaram que a estrutura das ilhas era mantida, apresentando uma morfologia similar à observada antes da deposição da camada de Si [46]. Resultados semelhantes foram apresentados por Y. Q. Wu *et al* [48]. No entanto, estes autores desenvolveram o estudo para o estado inicial do crescimento da camada de Si (para camadas muito finas), tendo observado o aparecimento de diferentes faces nas ilhas de Ge para aquelas espessuras de Si.

O estudo da variação da espessura da camada de Si, a 750 °C [47], mostrou que para uma deposição de 1 nm de Si é observada uma transformação na morfologia das ilhas de cúpulas sob tensão para ilhas com base piramidal com faces orientadas segundo {010}; uma maior deposição (2.7 nm) envolve um desaparecimento completo das cúpulas; para uma espessura de 4.5 nm assiste-se a um arredondamento da base das pirâmides e para espessuras superiores a 7.5 nm as ilhas perdem a sua forma piramidal assistindo-se ao desaparecimento de faces laterais bem definidas e ao aparecimento da face (100) no topo da ilha. Para espessuras superiores, a morfologia das ilhas torna-se pouco definida.

Os tratamentos de pós-crescimento, como o recozimento, mostraram exercer uma forte influência na morfologia das ilhas de Ge crescidas [49,50,51]. Após o recozimento é observado um aumento das ilhas (*coarsening*), que é dominado pelo consumo parcial da camada 2D a baixas temperaturas (450 °C); a temperaturas intermédias (550 °C) este aumento das ilhas deve-se a dois efeitos: à interdifusão do Si e a um processo denominado por *Ostwald ripening* [52], no qual o aumento do volume de algumas ilhas à custa do material existente em outras ilhas vizinhas é favorecido termodinamicamente;

para temperaturas de recozimento elevadas, o mecanismo dominante é o *Ostwald ripening*. Associado a estes mecanismos foram identificadas diferentes morfologias das ilhas de Ge [49].

Caracterização óptica: fotoluminescência

Paralelamente à caracterização da evolução morfológica das ilhas de Ge, com os diferentes parâmetros de crescimento, como os discutidos na secção anterior, muito trabalho tem vindo a ser desenvolvido na caracterização óptica por fotoluminescência (PL) destas estruturas quânticas.

Nöel *et al* [53] foram dos primeiros autores a estudar a emissão por PL de camadas quânticas de Si e $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ em multicamadas, tendo identificado uma banda de emissão larga, para energias na gama 0.9 – 1.0 eV, como estando relacionada com a formação de pré-cabanas nas multicamadas, a partir de uma espessura da camada quântica de 5.2 nm. Em 1995, H. Sunamura *et al* [27] observaram uma banda de emissão idêntica e atribuíram essa emissão à presença das ilhas de Ge. Estes autores fizeram um estudo da emissão de PL com a quantidade de Ge depositada, tendo observado a partir da emissão de PL a transição 2D \rightarrow 3D (figura 2.13 [27]).

Desde então têm vindo a ser desenvolvidos muitos trabalhos no âmbito da caracterização por PL [16,54,55,56]. A emissão das ilhas tem sido estudada em função da potência de excitação e da temperatura de medida [56,57]. P. Boucaud *et al* [58] fizeram um estudo da intensidade de PL de ilhas de Ge crescidas numa única camada e em multicamadas em função da potência de excitação. Verificaram que a intensidade de PL era extremamente dependente da potência de excitação tendo observado um deslocamento de ~ 80 meV da emissão associada com as ilhas para maiores energias com o aumento da potência de excitação. Este deslocamento foi interpretado como estando relacionado com o preenchimento dos níveis de energia no interior das ilhas e a posterior recombinação dos portadores de carga (buracos localizados nas ilhas de Ge e electrões no Si junto da interface). Neste trabalho foi igualmente efectuado um cálculo da densidade de estados para as ilhas com um tamanho lateral de 100 nm. Diferentes estudos foram efectuados com a variação da intensidade de PL com a temperatura de medição [59,60], tendo sido determinadas as energias de activação [57,59]. D. Dentel *et al* fizeram um estudo para ilhas de Ge antes e após serem sujeitas a H_2 , tendo obtido valores para a energia de activação de 140 meV e 16 e 8 meV para ilhas antes e após passivação (com dois fluxos diferentes de H_2). C. J. Huang *et al* fizeram um estudo da

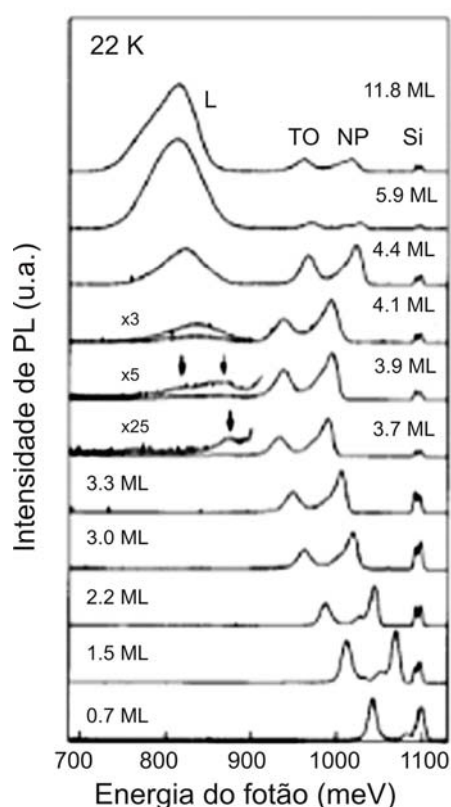


Figura 2.13 – Espectros de PL para camadas quânticas de Si/Ge/Si com diferentes espessuras de Ge depositado (de 0.7 a 11.8 ML). É observada a emissão relacionada com a camada quântica (NP e TO) e relacionada com as ilhas 3D (L) [27].

intensidade de PL de ilhas embebidas em multicamadas de Ge/Si(001). Verificaram um aumento da intensidade de PL para temperaturas entre 10 e 75 K. Este aumento de intensidade de PL das ilhas acompanha a diminuição da intensidade de PL com a temperatura relacionada com a camada quântica. Nos diferentes trabalhos tem sido caracterizada e descrita a emissão característica das ilhas de Ge [61,62]. J. Wang *et al* [61] observaram um deslocamento linear de 34 meV da banda características das ilhas de Ge, para energias superiores, com o aumento da potência de excitação, de 10 para 400 mW. Este deslocamento sugere um alinhamento de bandas do tipo II. Observaram de igual forma um efeito de relacionada com o encurvamento das bandas, denominado por “band beding” na interface do Si e das ilhas de Ge. Por outro lado, A. I. Yakimov *et al* [62] utilizaram a técnica EFA (*electron-filling modulation absorption spectroscopy*) para estudar o efeito da carga das ilhas nas transições excitônicas interbandas nas ilhas de Ge/Si do tipo II.

M. Larsson *et al* [29,60] interpretaram a emissão de PL das ilhas de Ge como estando relacionada com dois tipos de processos de recombinação (figura 2.14). A emissão de

energia mais baixa foi interpretada com base na recombinação espacialmente indirecta envolvendo electrões no Si e buracos no Ge enquanto que a transição de maior energia foi atribuída a uma recombinação espacialmente directa na ilha de Ge.

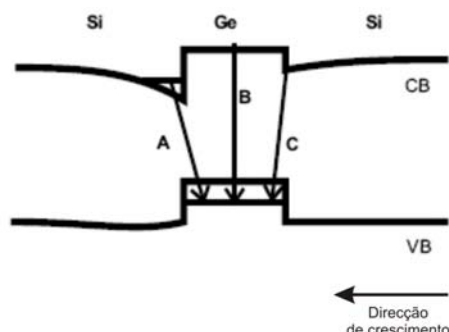


Figura 2.14 – Ilustração esquemática do alinhamento de banda ao longo da direcção de crescimento das ilhas de Ge. As transições espacialmente indirectas estão marcadas como A e C e a espacialmente directa como B [29]

Caracterização estrutural: difracção de raios-X e retrodispersão de Rutherford e canalização iónica

A caracterização estrutural tem vindo a ser realizada através de diferentes técnicas, tais como, a difracção de electrões de elevada energia (RHEED) [63], microscopia de força atómica (AFM) [64], microscopia electrónica de transmissão (TEM). Estas são essencialmente técnicas de aquisição de imagens que permitem o estudo da topografia, sendo as duas primeiras técnicas aplicadas ao estudo da superfície. Por outro lado, o TEM apresenta como principal desvantagem o facto de apenas permitir o estudo de regiões de pequenas dimensões e ser uma técnica destrutiva. Desta forma, a utilização de técnicas não destrutivas para a caracterização estrutural tem vindo a ser utilizada para a caracterização das heteroestruturas. A técnica de difracção de raios-X é uma das técnicas utilizadas para a caracterização das estruturas [65,66]. Em 1991, A. A. Williams *et al*, fizeram um estudo dos estados de tensão com a variação da deposição da camada de Ge [65]. O estudo foi efectuado através da recolha de curvas da intensidade de difracção de raios-X em função do ângulo (curvas de difracção) que permitiram determinar o estado de tensão da camada de Ge. Foi K. Koppensteiner *et al* quem em 1994 fez um estudo exaustivo em super-redes de Si_mGe_n , a partir da recolha de mapas do espaço recíproco [66]. Em 1997, A. A. Darhuber *et al* [67] realizaram difracção de raios-X (XRD) e reflectometria (XRR) para fazer a caracterização de ilhas de Ge em multicamadas. A partir da técnica de XRD foi identificada a estrutura em multicamada,

sendo a intensidade de difracção entre a linha de relaxação total e a linha de deformação total atribuída à presença das ilhas de Ge na heteroestrutura. Mais tarde, V. Holý *et al*, propuseram um formalismo para o cálculo da intensidade difusa, em ilhas de Ge em multicamadas [68]. A partir deste formalismo, e através de simulações, foi possível estimar a morfologia das ilhas assim como as suas dimensões e estados de tensão. Mais recentemente, a técnica de raios-X tem sido utilizada para estudar os estados de tensão interna nas ilhas quânticas de Ge em Si [34].

Kegel *et al* foram dos primeiros autores a utilizarem a difracção de raios-X com feixes de incidência rasantes (GID – *grazing incidente diffraction*) em ilhas de InAs em GaAs(001) [69]. Posteriormente, Wiebach *et al* utilizaram a difracção de raios-X coplanar para estudar a interdifusão em ilhas de SiGe em Si (001) [70]. Nestes estudos foram efectuadas experiências sensíveis à forma e à tensão nas ilhas.

Schmidbauer *et al* [71] fizeram um estudo semi-quantitativo da forma das ilhas de Ge de grandes dimensões em superfícies de Si(001) e da sua correlação lateral utilizando GISAXS (*grazing incidence small angle scattering*) [72,73] e AFM. Rauscher *et al* estudaram ilhas de Ge com a forma de pirâmides em Si(111) utilizando GID e GISAXS [74]. Muito do trabalho desenvolvido tem vindo a ser efectuado com radiação de sincrotrão [75,76] devido à necessidade de um feixe de raios-X com elevada intensidade, o que é difícil conseguir com os difractómetros mais usuais.

Nos últimos anos, com o avanço dos difractómetros, as ilhas de Ge têm sido estudadas sem o recurso à radiação de sincrotrão. Em 2003, A. Hesse *et al* [77] fizeram um estudo das ilhas de Ge com capeamento a diferentes temperaturas, por difracção de raios-X, utilizando geometrias com feixes de incidência rasantes. Para a caracterização efectuaram mapas no espaço recíproco em torno do ponto de rede (113). Na figura 2.15 mostram-se alguns dos resultados que obtiveram, em que é possível observar-se difracção atribuída à presença das ilhas de Ge. Verificaram que o capeamento a baixas temperaturas (460 °C) mantém a razão base/altura e uma percentagem de Ge nas ilhas elevadas, tendo sido calculada uma tensão no plano de 0.005. Por outro lado, a temperaturas elevadas (630 °C) de capeamento, verificaram uma diminuição da percentagem de Ge nas ilhas, e um alisamento destas, para a forma de cúpulas. Foi igualmente observada dispersão difusa, a qual foi atribuída à presença das ilhas de Ge.

O principal meio para analisar a dispersão difusa, atribuída à presença das ilhas, tem sido através de simulações. Neste contexto, têm sido apresentados diferentes trabalhos sobre formalismos, e com simulações dos mapas no espaço recíproco [78].

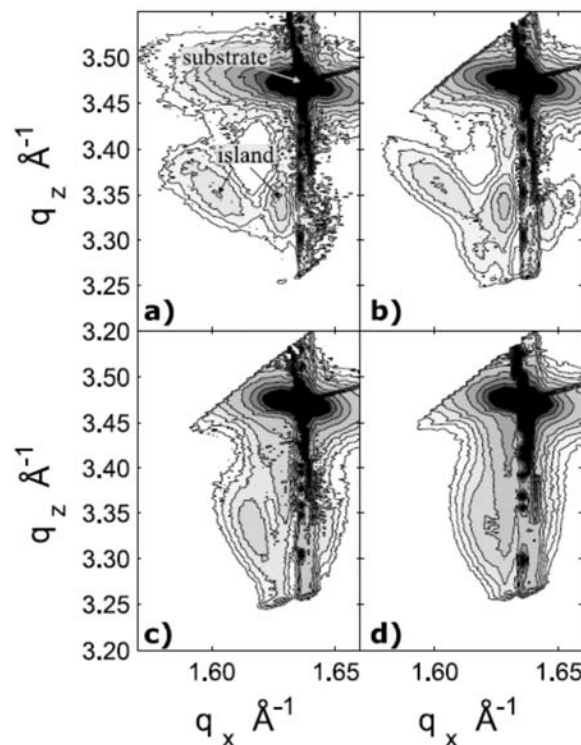


Figura 2.15 – Mapas do espaço recíproco perto do ponto de rede (113): (a) antes da deposição da capa de Si, (b) após a deposição de 1ML de Si, (c) após deposição de 3 ML de Si e (d) após deposição de 5 ML de Si [77].

Uma outra técnica de caracterização estrutural que tem vindo a mostrar resultados interessantes e promissores para o estudo de estruturas quânticas é a utilização de feixes de iões, como a técnica de retrodispersão de Rutherford e canalização iónica (RBS/C). Apesar de ser uma técnica largamente utilizada para o estudo de semicondutores e heteroestruturas, só nos últimos anos é que se tem utilizado esta técnica em estruturas quânticas, nomeadamente em ilhas de Ge em Si [79]

Foi em super-redes de GaAs/InAs [80] que se utilizou pela primeira vez o feixe de iões para desenvolver estudos sobre canalização iónica. Estas medidas revelaram um elevado rendimento mínimo ao longo da direcção $\langle 110 \rangle$ relativamente à direcção de crescimento $[100]$. Posteriormente, W. K. Chu *et al* [81] fizeram um estudo em super-redes de GaSb/AlSb e observaram os efeitos da tensão compressiva e de distensão entre as diferentes camadas. Verificaram um desvio angular que foi atribuído a efeitos de tensão provocados pela diferença das constantes de rede entre o GaSb e o AlSb. Só em 1987 é que L. C. Feldman *et al* [82] apresentaram um estudo por canalização iónica da tensão nos filmes de Ge em Si(100) e em super-redes de Si/Ge. A tensão determinada está relacionada com o desajuste do parâmetro de rede entre o Si e o Ge. B. Holländer *et al*, em 1989, observaram um desvio angular entre as curvas do Si e do Ge, para menores

ângulos (relativamente ao ângulo central), tendo sido atribuído a uma tensão compressiva na camada [83].

Posteriormente aos trabalhos de Feldman e de Holländer sobre as super-redes de Si e de Ge, tem sido dedicado algum trabalho ao estudo das heteroestruturas de Si e Ge [84,85,86,87]. Selen *et al* fizeram um estudo em nano-filmes de Ge inseridos em Si e, utilizando o programa de simulação FLUX7 [88], que se baseia em colisões binárias do ião incidente com os núcleos do alvo [84], obtiveram informação sobre a distorção tetragonal no nano-filme de Ge. O trabalho que tem vindo a ser desenvolvido utilizando as técnicas de feixe de iões para o estudo de heteroestruturas de Ge/Si é efectuado sem a inclusão de ilhas quânticas, ou seja, nos trabalhos publicados são simuladas camadas constituídas por ligas de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ [84]. No entanto, nos últimos anos tem-se verificado um aumento de trabalhos publicados, sobre heteroestruturas com ilhas embebidas, nomeadamente com ilhas de InAs em GaAs. Em 2000, L. J. M. Selen *et al* [89] fizeram um estudo dos estados de tensão nas ilhas de InAs/GaAs e na sua vizinhança. A utilização da canalização iónica permitiu observar evidência para a presença de tensão nestas ilhas, no entanto as dimensões reduzidas das ilhas (cerca de 4 nm) tornaram complicadas as análises dos dados tendo sido, no entanto, encontradas evidências para a presença de ilhas de InAs. Recentemente, H. Niu, *et al* apresentaram um estudo por canalização iónica, deste tipo de ilhas, no entanto utilizaram um feixe de $^{12}\text{C}^{2+}$, contrariamente ao feixe de He^+ até então utilizado, apresentando resultados em que existe a evidência para a formação de ilhas (que são comprovadas por análise em AFM) [90].

O estudo de ilhas de Ge em Si, só no último ano é que têm vindo a ser estudadas a partir da utilização de feixes de iões, como a técnica de RBS/C. Tem vindo a ser mostrado que a utilização destas técnicas podem ser utilizadas, sendo uma mais valia, como complemento de outras técnicas para a caracterização das estruturas quânticas de Ge em Si, e prever os estados de tensão e orientação das ilhas nestas heteroestruturas.

2.6 – Referências

- [1] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7^a edição, John Wiley & Sons, Inc, 1996
- [2] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid state physics*, International Edition, 1976
- [3] *Semiconductors – Basic Data*, Ed. Otfried Madelung, Springer, 1996
- [4] F. Schäffler, *Semicond. Sci. Technol.* **12** (1997) 1515

- [5] K. W. Böer, *Survey of semiconductor physics*, Van Nostrand Reinhold, New York (1990)
- [6] J. P. Douglas, *Semicond. Sci. Technol.* **19** (2004) R75
- [7] G. Davies, *Physics Reports*, **176** (1989) 83
- [8] J. Weber e M. A. Alonso, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 5683
- [9] M. Ali Omar, *Elementary Solid State Physics*, Addison-Wesley, 1993
- [10] C. Weisbuch e B. Vinter, *Quantum Semiconductor Structures*, Academic Press, Inc., 1991
- [11] E. F. Schubert, *Physical foundations of solid-state devices*, New York, 2006
- [12] Christoph Schelling, *Growth and characterization of self-organized and “organized” Si and Si_{1-x}Ge_x nanostructures*, Universidade de Linz, 2000, *Tese Doutorado*
- [13] Erich Kasper, *Properties of Strained and Relaxed Silicon Germanium*, Datareviews series nº 12, INSPEC publication, 1995
- [14] D. Bimberg, M. Grundmann e N. N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures*, John Wiley & Sons Ltd, 1999
- [15] V. Le Than, P. Boucaud, D. Débarre, Y. Zheng, D. Bouchier e J. – M. Lourtiz, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 13115
- [16] O. G. Schmidt, C. Lange e K. Eberl, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 1905
- [17] Y. – W. Mo, D. E. Savage, B. S. Swartzentruber e M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 1020
- [18] R. People, *Phys. Rev. B* **32** (1986) 1405
- [19] C. G. Van der Walle e R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 5621
- [20] E. Kasper, H. – J. Herzog e H. Kibbel, *Appl. Phys. Lett.* **8** (1975) 199
- [21] N. Ishimaru, H. Veba e C. Tatsuyama, *Surf. Sci.* **193** (1988) 193
- [22] D. J. Eaglesham e M. Cerullo, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 1943
- [23] S. A. Chaparro, Y. Zhang, J. Drucker, D. Chandrasekhar e D. J. Smith, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 2245
- [24] A. Hesse, J. Stangl, V. Holý, T. Roch, G. Bauer, O. G. Schmidt, U. Denker e B. Struth, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 085321
- [25] O. Kirfel, E. Müller, D. Grützmacher, K. Kern, A. Hesse, J. Strangl, B. Holý e G. Daves, *Appl. Surf. Sci.* **224** (2004) 139
- [26] A. Rastelli, M. Stoffel, J. Tersoff, G. S. Kar e O. G. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 026103
- [27] H. Sunamura, N. Usami, Y. Shiraki e S. Fukatsu, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 3024

- [28] V. Yam, V. le Than, Y. Zheng, P. Boucaud e D. Bouchier, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 033313
- [29] M. Larsson, A. Elfving, P. – O. Holtz, G. V. Hanson e W. – X. Ni, *Physica E* **16** (2006) 476
- [30] M. Krishnamurthy, J. S. Drucker e J. A. Venables, *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 6461
- [31] A. I. Nikiforov, V. A. Cherepanov, O. P. Pchelyakov, A. V. Dvurechenskii e A. I. Yakinov, *Thin Solid Films* **380** (2000) 158
- [32] J. Stangl, A. Hesse, T. Roch, V. Holý, G. Bauer, T. Schmelli e T. H. Metzger, *Nucl. Inst. Meth. B* **200** (2003) 11
- [33] A. Hesse, J. Stangl, V. Holý, G. Bauer, O. Kirfel, E. Müller e D. Grützmacher, *Mat. Sci. Eng. B* **101** (2003) 71
- [34] T. U. Schüllli, M. – I. Richard, G. Renaud, V. Frave-Nicolin, E. Wintersberger e G. Bauer, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 143114
- [35] A. A. Shklyaev, M. Shibata e M. Ichikawa, *Phys. Rev B* **62** (2000) 1540
- [36] A. Barski, M. Derivaz, J. L. Rouvière e D. Buttard, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 3541
- [37] J. – M. Boribea, X. Xu, N. L. Rowell e D. J. Lockwood, *J. Phys.* **18** (2006) R139
- [38] F. M. Ross, R. M. Tromp e M. C. Reuter, *Science* **286** (1999) 1931
- [39] J. Tersoff e F. K. LeGoues, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 3570
- [40] O. E. Shklyaev, M. J. Beck, M. A. Asta, M. J. Milssis e P. W. Voorhees, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 176102
- [41] G. – H. Lu e F. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 176103
- [42] V. Le Than, P. Boucaud, D. Débarre, Y. Zheng, D. Bouchier e J. – M. Lourtioz, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 13115
- [43] H. Takamiya, M. Miura, aj. Mitsui, S. Koh, T. Hattori e Y. Shiraki, *Mat. Sci. Eng. B* **89** (2002) 58
- [44] T. M. Burdaev, V. A. Kurbatov, A. O. Pogosov, M. M. Rzaev, N. N Sibel'din e V. A. Tsvetkov, *Phys. Sol. Sta.* **46** (2004) 74
- [45] E. Mateeva, P. Sutter, J. C. Bean e M. G. Lagally, *Appl. Phys. Lett.* **71**(1997) 3233
- [46] M. Stoffel, G. S. Kar, U. Denker, A. Rastelli, H. Sigg e O. G. Schmidt, *Physica E* **23** (2004) 421
- [47] G. Capelli, M. De Seta, L. Di Gaspare, F. Evangelisti e F. d'Acapito, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 124901
- [48] Y. Q. Wu, F. H. Li, J. Cui, J. H. Lin, R. Wu, J. Qin, C. Y. Zhu, Y. L. Fan, X. J. Yang e Z. M. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 223116

- [49] N. V. Vostokov, I. V. Dolgov, Yu. N. Drozdov, Z. F. Frasil'nik, D. N. Lobanov, L. D. Moldavskaya, A. V. Novikov, V. V. Postnikov e D. O. Filatov, *J. Cryst. Grow.* **209** (2000) 302
- [50] X. Z. Liao, J. Zov, D. J. Cockayne, J. Wan, Z. M. Jiang, G. Jin e K. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 1258
- [51] Y. Zhang e J. Drucker, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 9583
- [52] M. Zinke – Allmang, L. C. Feldman e M. H. Grabow, *Surf. Sci. Rep.* **16** (1992) 377
- [53] J. – P. Noël, N. L. Rowell, D. C. Houghton e A. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 690
- [54] P. Schittenhelm, M. Gail, J. Brunner, J. F. Nützel e G. Abstreiter, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 1292
- [55] L. Vescan, M. Goryll, T. Stoica, P. Gartner, K. Grimm, O. Chretien, E. Mateeva, C. Dieker e B. Holländer, *Appl. Phys. A* **71** (2000) 423
- [56] M. Larsson, A. Elfving, W. – X. Ni, G. V. Hansson e P. O. Holtz, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 195319
- [57] C. J. Huang, Y. Tang, D. Z. Li, B. W. Cheng, L. P. Luo, J. Z. Yu e Q. M. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 2006
- [58] P. Boucaud, S. Sauvage, M. Elkurdi, E. Mercier, T. Brunhes, V. Le Thanh e D. Bouchier, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 155310
- [59] D. Dentel, L. Vescan, O. Chrétier e B. Holländer, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 5113
- [60] M. Larson, A. Elfving, P. O. Holtz, G. V. Hansson e W. – X. Ni, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 4785
- [61] J. Wang, G. L. Jin, Z. M. Jiang, Y. H. Luo, J. L. Liu e K. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 1763
- [62] A. I. Yakimov, N. P. Stepina, A. V. Dvurechenskii, A. I. Nikiforov e A. V. Nenashev, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 045312
- [63] A. I. Nikiforov, V. A. Cherepanov, O. P. Pchelyakov, A. V. Dvurechenskii e A. I. Yakimov, *Thin Solid Films* **380** (2000) 158
- [64] M. S. Dunaevskii, A. N. Titkov, Z. F. Krasilnik, A. V. Novikov, D. N. Lobanov e R. Laiho, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 1999
- [65] A. A. Williams, J. M. C. Thornton, J. E. Macdonald, R. G. van Silfhout, J. F. van der Veen, M. S. Finney, A. D. Johnson e C. Norris, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 5001
- [66] E. Koppensteiner, G. Bauer, H. Kibbel e E. Kasper, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 3489
- [67] A. A. Darhuber, P. Schittenhelm, V. Holý, J. Stangl e G. Bauer, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 15652

- [68] V. Holý, A. A. Darhuber, J. Stangl, S. Zerlauth, F. Schäffler, G. Bauer, N. Darowski, D. Lübbert, U. Pietsch e I. Vávra, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 7934
- [69] I. Kegel, T. H. Metzges, P. Fraatzl, J. Peisl, A. Lorke, J. M. Garcia e P. M. Petroff, *Europhys. Lett.* **45** (1999) 222
- [70] Th. Wieback, M. Schmidbauer, M. Hanke, H. Raidt, R. Köhler e H. Wawra, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 5571
- [71] M. Schmidbauer, Th. Wiebach, H. Raidt, M. Hanke, R. Köhler e H. Wawra, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 10523
- [72] J. R. Levine, J. B. Choen, Y. W. Chung e P. Georgopoulos, *J. Appl. Crystallogr.* **22** (1989) 528
- [73] J. R. Levine, J. B. Choen e Y. W. Chung, *Surf. Sci.* **248** (1991) 215
- [74] M. Rauscher, R. Paniago, H. Metzger, Z. Kovats, J. Domke, J. Peisl, H. – D. Pfannes, J. Schulze e I. Eisele, *J. Appl. Phys.* **26** (1999) 6763
- [75] J. Novák, V. Holý, J. Stangl, T. Fromherz, Z. Zhong, G. Chen, G. Bauer e B. Struth, *J. Appl. Phys.* **89** (2005) 073517
- [76] R. Dujardin, V. Poydenot, T. U. Schüllli, G. Renaud, O. Ulrich, A. Barski, M. Derivaz, S. Colonna e T. Metzger, *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 063510
- [77] A. Hesse, J. Stangl, V. Holý, G. Bauer, O. Kirfel, E. Müller e D. Grützmacher, *Mat. Sci. Eng. B* **101** (2003) 71
- [78] J. Stangl, A. Hesse, V. Holý, Z. Zhong, G. Bauer, U. Denker e O. G. Schmidt, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 2251
- [79] A. V. Dvurechenskii, J. V. Smagina, R. Groetzschel, V. A. Zinovyev, V. A. Armbrister, P. L. Novokpv, S. A. Teys e A. K. Gutakovskii, *Surf. Coat. Techn.* **196** (2005) 25
- [80] F. W. Saris, W. K. Chu, C. A. Chang, R. Ludeke e L. Esaki, *Appl. Phys. Lett.* **37** (1980) 931
- [81] W. K. Chu, C. K. Pan e C. – A. Chang, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 4033
- [82] L. C. Feldman, J. Bevk, B. A. Davidson, H. – J. Grossmann e J. P. Mannaerts, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 664
- [83] B. Holländer, S. Mantl, B. Stritzker, H. Jorke e E. Kasper, *J. Mater. Res.* **4** (1989) 163
- [84] L. J. M. Selen, F. J. J. Janssen, L. J. van IJzendoorn, M. J. J. Theunissen, P. J. Smulders e M. J. A. de Voigt, *Nucl. Instr. and Meth. B* **161** (2000) 492
- [85] L. J. M. Selen, F. J. J. Janssen, L. J. van IJzendoorn, M. J. A. de Voigt, P. J. Smulders e M. J. J. Theunissen, *Nucl. Instr. and Meth. B* **184** (2001) 559
- [86] T. Osipowicz, H. L. Seng, L. S. Wielunski, E. S. Tok, G. Breton e J. Zhang, *Nucl. Instr. and Meth. B* **190** (2002) 345

- [87] L. S. Wielunski, T. Osipowicz, E. J. Teo, F. Watt, E. S. Tok e J. Zhang, *Nucl. Instr. and Meth. B* **190** (2002) 414
- [88] P. J. Smulders e D. O. Boerma, *Nucl. Instr. and Meth. B* **29** (1987) 471
- [89] L. J. Selen, L. J. van IJzendoorn, M. J. A. de Voigt e P. M. Koenraad, *Phys. Rev. B.* **61** (2000) 8270
- [90] H. Niu, C. H. Chen, H. Y. Wang, S. C. Wu e C. P. Lee, *Nucl. Instr. and Meth. B* **241** (2005) 470

CAPÍTULO 3 – Técnicas experimentais

Introdução	40
3.1 – Crescimento e preparação das amostras	40
3.1.1 – Crescimento por epitaxia de feixe molecular (MBE)	40
3.1.2 – Passivação por hidrogénio	45
3.1.3 – Irradiação com protões	45
3.2 – Caracterização estrutural	46
3.2.1 – Retrodispersão de Rutherford e canalização iónica (RBS/C)	46
3.2.1.1 – Princípios básicos	47
3.2.1.2 – Espectro de RBS	52
3.2.1.3 – Canalização iónica	54
3.2.1.4 – Descrição experimental	56
3.2.2 – Difracção e reflexão de raios-X	58
3.2.2.1 – Lei de Bragg e esfera de Ewald	59
3.2.2.2 – Teoria da difracção de raios-X	61
<i>Teoria cinemática</i>	<i>61</i>
<i>Teoria dinâmica</i>	<i>63</i>
3.2.2.3 – Geometria da difracção	63
<i>Mapas simétricos</i>	<i>65</i>
<i>Mapas assimétricos</i>	<i>67</i>
3.2.2.4 – Reflectometria de raios-X	70
3.2.2.5 – Descrição experimental – <i>Hotbird</i>	71
3.3 – Caracterização óptica	73
3.3.1 – Fotoluminescência	73
3.3.1.1 – Princípios básicos	74
3.3.1.2 – Descrição experimental	77
3.4 – Referências	79

Introdução

Neste capítulo é feita uma descrição tanto do método de crescimento das amostras estudadas nesta tese (por epitaxia de feixe molecular – MBE (*molecular beam epitaxy*)) assim como dos tratamentos a que as amostras foram sujeitas após o crescimento: passivação numa atmosfera de hidrogénio e irradiação com protões num acelerador de Van de Graaff.

De igual forma, são descritas as técnicas experimentais utilizadas para a caracterização estrutural e óptica. As técnicas estruturais utilizadas foram: difracção e reflexão de raios-X (XRD e XRR) e retrodispersão de Rutherford e canalização iónica (RBS/C). A caracterização óptica foi efectuada por fotoluminescência (PL). Para cada uma das técnicas experimentais é efectuada uma breve descrição e contextualização teórica.

3.1 – Crescimento e preparação das amostras

As amostras estudadas nesta tese foram crescidas por MBE. Após o crescimento, foram seleccionadas algumas amostras e sujeitas a dois tratamentos distintos: passivação numa atmosfera de hidrogénio num reactor químico de deposição a vapor (CVD – *chemical vapour deposition*) e irradiação com diferentes fluências de protões num acelerador de Van de Graaff.

3.1.1 – Crescimento por epitaxia de feixe molecular (MBE)

O crescimento por epitaxia de feixe molecular (MBE) é uma técnica de crescimento epitaxial de camadas num ambiente de alto vácuo. Esta técnica permite o crescimento de camadas com elevada qualidade, sendo possível controlar a espessura, dopagem e composição das camadas crescidas.

Na figura 3.1 está representado um diagrama esquemático do sistema de crescimento por MBE [1]. As células de evaporação (células de Knudsen) são responsáveis pela formação do feixe atómico/molecular. Este feixe tanto pode ser constituído por átomos de dopantes (P, Sb, B, etc.) como por materiais de matriz, como o Si e o Ge. Em frente a cada célula está colocado um obturador, que consiste num prato que se pode aproximar ou afastar do feixe para que seja “ligado” ou “desligado” o feixe molecular. O controlo do obturador é extremamente importante, pois permite controlar a quantidade de material

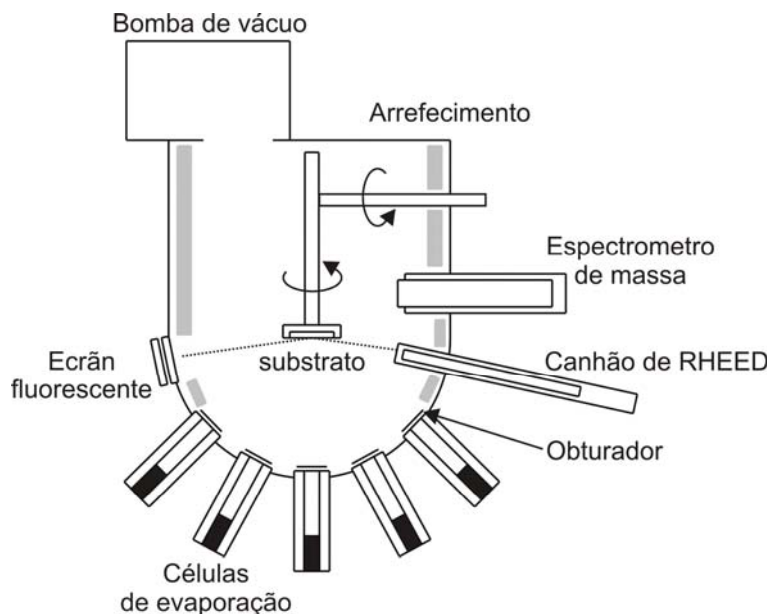


Figura 3.1 – Desenho esquemático de um sistema de MBE.

depositado, condicionando desta forma a qualidade final da amostra crescida. No lado oposto das células e do obturador encontra-se o substrato, sobre o qual são crescidas as camadas epitaxiais. Este é colocado num suporte aquecido e com liberdade de rotação, para permitir um crescimento homogéneo das camadas sobre o substrato.

Todo o sistema encontra-se num ambiente de alto vácuo (normalmente na ordem dos 10^{-11} Torr [2]) para que seja garantida a pureza do feixe, assim como minimizar a contaminação da superfície da amostra, podendo-se dizer que esta irá por sua vez influenciar a qualidade da camada crescida.

As paredes da câmara da amostra são arrefecidas com azoto líquido e todas as partes que suportam temperaturas elevadas (~ 1400 °C) são feitas de materiais resistentes a elevadas temperaturas, como Ta, Mo e PBN (nitrato de boro pirolítico).

O controlo da temperatura do substrato é outro factor importante para a qualidade da amostra crescida. A mobilidade de um átomo na superfície é tanto maior quanto maior for a temperatura do substrato, resultando em interfaces mais lisas. Verifica-se que para temperaturas de crescimento elevadas, o coeficiente de adesão (*striking coefficient*) é pequeno, existindo uma maior probabilidade de migração dos átomos para dentro das camadas previamente crescidas. Por outro lado, quando as amostras são crescidas a temperaturas baixas (~ 250 °C) [3] verifica-se que apresentam uma densidade de defeitos superior às crescidas a temperaturas mais elevadas.

Uma outra variável que deve ser controlada com precisão é a temperatura das fontes, pois uma alteração desta temperatura provoca uma alteração no fluxo de material, e por conseguinte uma alteração da camada crescida.

A intensidade do feixe molecular/atômico que atinge o substrato a uma distância d do orifício da célula (em unidades de $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) é dada por [1]:

$$I = \frac{P A}{\sqrt{2\pi d^2 m k_B T}} \quad (3.1)$$

em que P é a pressão de vapor, em equilíbrio na câmara, m a massa das moléculas ou átomos, A a área do orifício de saída da célula de evaporação, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura.

A taxa de crescimento num sistema MBE é relativamente baixa, cerca de uma camada atômica (1ML) por segundo, o que permite um elevado controlo sobre a quantidade e tipo de material depositado. Desta forma são possíveis alterações na composição ao longo do crescimento de uma camada atômica, podendo ainda ser produzidas interfaces abruptas nas heterojunções.

A superfície do substrato, sobre o qual as camadas são crescidas, deve conter uma quantidade baixa de defeitos, sendo por isso necessário que os substratos sejam sujeitos a tratamentos de limpeza antes de entrarem na câmara de crescimento.

Usualmente, incorporada na câmara de crescimento, existe um conjunto de técnicas que permitem adquirir informação detalhada sobre a qualidade cristalina, a composição e a estrutura dos filmes depositados à medida que estes vão sendo crescidos. Entre as diferentes técnicas, destacam-se (ver por exemplo 4):

- * Espectroscopia de massa com feixe modulado (MBMS - *modulated beam mass spectrometry*) que permite o estudo das diferentes espécies químicas e reacções cinéticas;
- * Espectroscopia de Auger (AES - *Auger electron spectroscopy*) que regista o tipo de átomos e de ligações presentes;
- * Difracção de electrões de baixa energia (LEED - *low energy electron diffraction*) com uma geometria de retrodispersão e que pode ser utilizada para o estudo da morfologia e estrutura da superfície, não permitindo, no entanto, o estudo durante o crescimento;
- * Difracção de electrões de elevada energia (RHEED - *reflection high energy electron diffraction*), que utiliza um feixe que é disperso a ângulos pequenos.

De entre as técnicas anteriores, o RHEED é uma das técnicas de caracterização mais importantes, uma vez que permite fazer o controlo do crescimento das camadas *in situ*. Um canhão de electrões com energia elevada incide a ângulos baixos ($0.2 < \theta < 2^\circ$) na superfície da amostra (figura 3.2); devido à geometria do sistema, o feixe de electrões

não interfere com os feixes atômicos/moleculares, permitindo desta forma um estudo em tempo real do crescimento das camadas na superfície do substrato. Os electrões difractados formam um padrão de difracção num ecrã fluorescente de fósforo (figura 3.3). A interferência construtiva dos electrões difractados por uma camada cristalina origina um padrão de difracção riscado (com riscas – *streaky*), típico da difracção de electrões por uma superfície atómicamente lisa [5]. O aparecimento de ordens mais fracas (fraccionais) entre as ordens principais mostra que os átomos na superfície do semiconductor têm um arranjo numa configuração diferente da configuração do cristal volumico. A reconstrução da superfície verifica-se por forma a que a energia de superfície seja reduzida, a partir da minimização do número de “*dangling bonds*”, quando comparadas com as superfícies sem reconstrução [5].

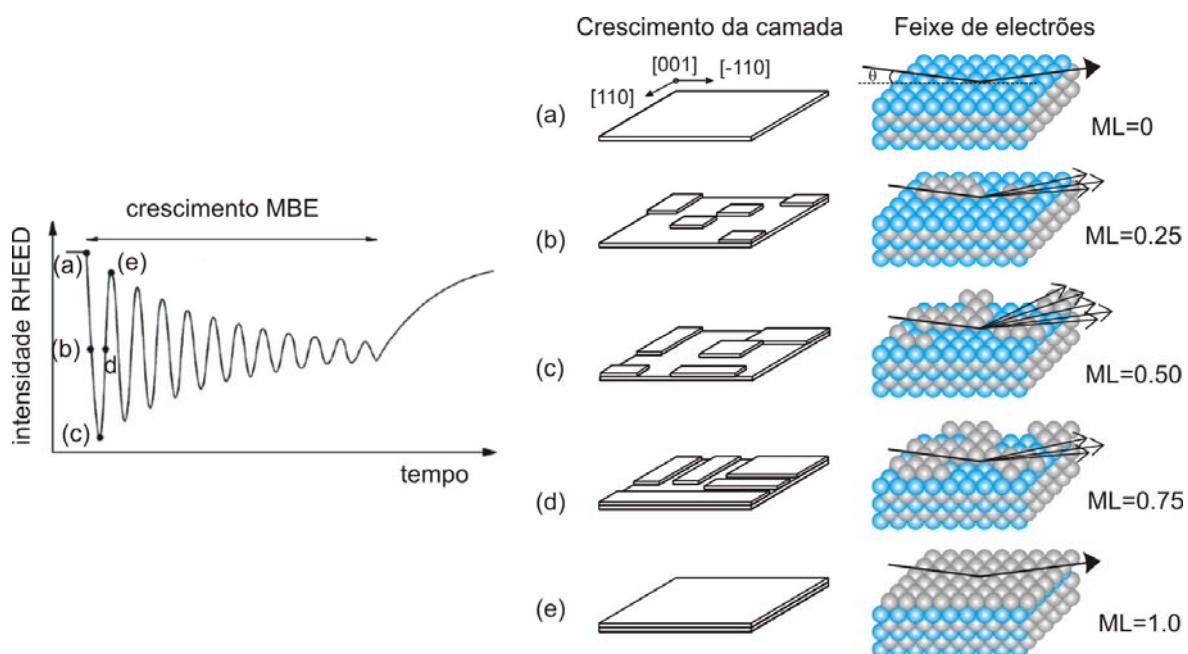


Figura 3.2 – Desenho esquemático que mostra a evolução do crescimento de uma camada por epitaxia de feixe molecular com monitorização em tempo real por RHEED [2,6].

O estudo da dependência da intensidade do padrão de difracção com o tempo de deposição é outra das utilizações do RHEED (figura 3.2) [2,6]. Após o início do crescimento, a intensidade difractada da ordem zero mostra fortes oscilações. Este comportamento oscilatório pode ser explicado da seguinte forma: após o início do crescimento (figura 3.2(a)) verifica-se a existência de ilhas 2D, aumentando os degraus na superfície de crescimento, até ser atingido um valor máximo de degraus (figura 3.2(c)); consequentemente, a intensidade de difracção mostra um mínimo. À medida que o

crescimento procede, as ilhas 2D coalescem, reduzindo a densidade dos degraus atômicos (figura 3.2(d)), verificando-se desta forma um aumento na intensidade do feixe difractado, até que é atingido um valor máximo quando a superfície tende a ficar com uma camada homogênea (figura 3.2(e)). Assim, o período de oscilação corresponde ao tempo necessário para a deposição de 1 ML de material. Desta forma as oscilações da intensidade do sinal RHEED permitem obter informação em tempo real e *in situ* da quantidade de material depositado, assim como da qualidade da superfície da amostra.

Algumas amostras estudadas neste trabalho foram caracterizadas por RHEED que foi efectuada durante o crescimento, por MBE, das ilhas de Ge. Na figura 3.3 mostram-se imagens RHEED das amostras crescidas segundo o modo de crescimento de Volmer-Weber [7] (discutidas no capítulo 5), onde foi observado o crescimento de ilhas de Ge. Na figura 3.3(a) é observado um padrão de difracção composto por riscas, que é característico da difracção de uma superfície atómicamente lisa. Na figura 3.3(b) é observada a formação da camada de SiO_2 , em que se deixa de observar o padrão em riscas, característico de uma superfície lisa, e se começam a observar menos pontos de difracção. Após a deposição de 3 ML de Ge, verifica-se um padrão de difracção com pontos, indicando a formação de ilhas [2].

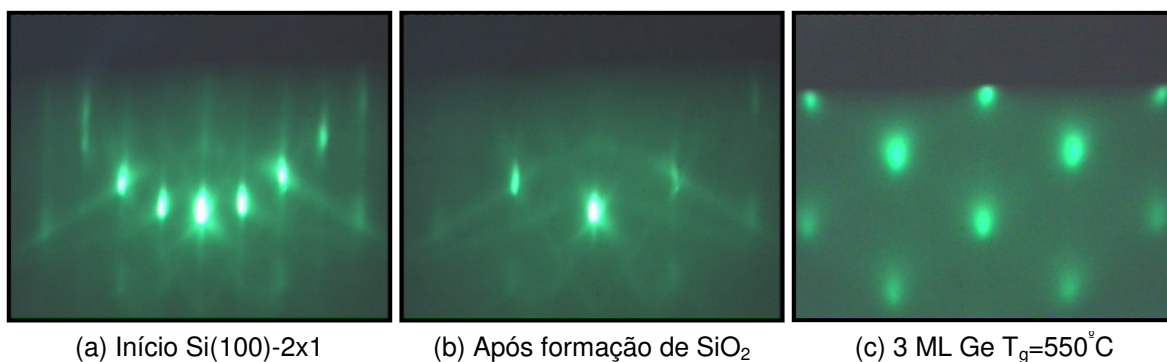


Figura 3.3 – Imagens RHEED para amostras crescidas segundo o modo de Volmer-Weber. Mostra-se que após a deposição de 3 ML de Ge o padrão de difracção se deve à formação das ilhas de Ge [7].

3.1.2 – Passivação por hidrogénio

A passivação com hidrogénio das amostras foi realizada com o objectivo de reduzir a quantidade de defeitos activos em termos de recombinação (radiativa e não radiativa) nas heteroestruturas. Assim, os átomos de hidrogénio vão preencher as ligações dos defeitos que não estavam ocupadas. Desta forma, reduzem-se as alterações ao potencial cristalino, reduzindo-se igualmente o número de portadores de carga e de excitações que se ligam a estes defeitos. Com este processo, a emissão por parte dos defeitos nas heteroestruturas fica bastante reduzido.

A passivação foi feita num reactor de microondas ASTex PDS18, com uma potência máxima de 5 kW, e com uma frequência de 2.45 GHz (figura 3.4). O plasma de hidrogénio formado apresenta uma forma aproximadamente esférica, pairando imediatamente acima da amostra. Nestas condições dá-se a dissociação das moléculas de hidrogénio, formando quantidades apreciáveis de hidrogénio atómico. É este hidrogénio atómico que se irá ligar a alguns defeitos da amostra.

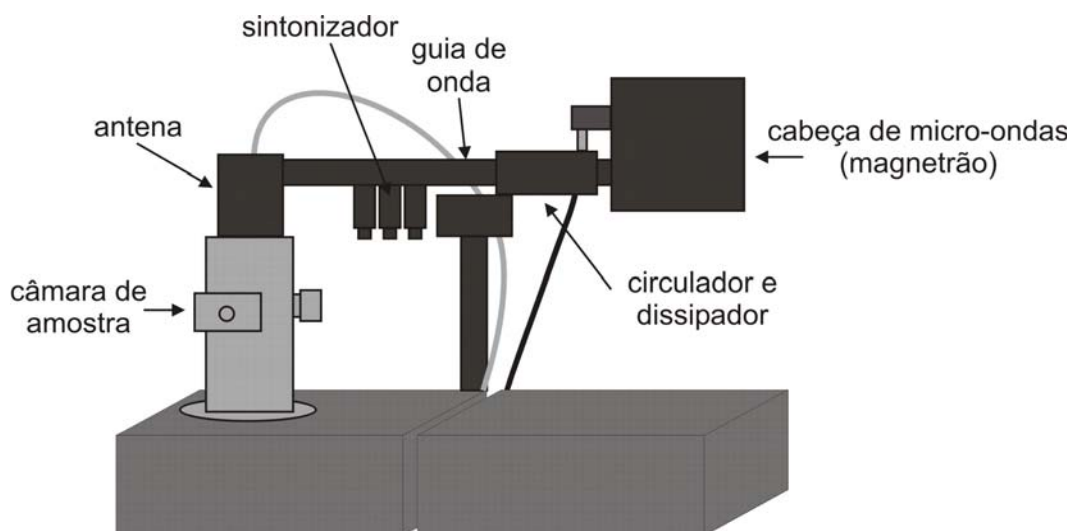


Figura 3.4 – Desenho esquemático do sistema de CVD utilizado na passivação das amostras.

3.1.3 – Irradiação com prótons

Uma das formas de se introduzirem defeitos em sistemas que se pretendem estudar é mediante a irradiação desses sistemas (amostras) com prótons de elevadas energias. A utilização deste processo permite simular e estudar em ambiente laboratorial, as

condições de funcionamento destas estruturas em condições de funcionamento reais, tais como a sua utilização em células solares dos satélites (sujeitos a elevadas fluências de radiação cósmica).

As partículas energéticas (no caso deste trabalho, os protões) vão provocar alguns deslocamentos dos átomos da rede cristalina, criando uma elevada concentração de defeitos pontuais, que se irão reflectir nas propriedades ópticas e estruturais.

A irradiação com protões das amostras estudadas nesta tese foi efectuada num acelerador de Van de Graaff com 2 MeV de energia (o desenho esquemático do sistema experimental está representado na figura 3.5). As amostras, tal como crescidas (*as grown*), foram irradiadas com diferentes fluências de protões ($2 \times 10^{12} - 2 \times 10^{14}$ protões/cm²). A fluência pode ser determinada a partir da equação:

$$\phi = \frac{I_f t}{m e A} \quad (3.2)$$

em que I_f é a corrente do feixe de protões, t é o tempo durante o qual se efectua a irradiação, m é o estado de ionização, e é a carga elementar e A a área de irradiação.

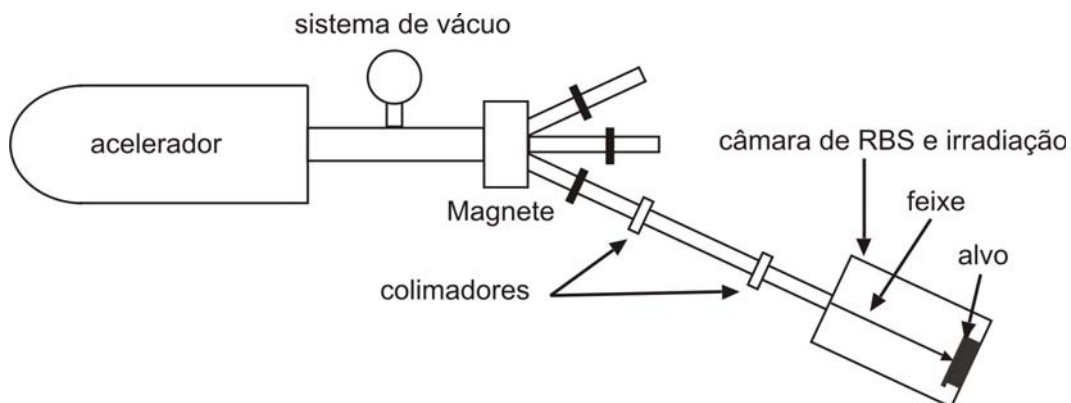


Figura 3.5 – Desenho esquemático do sistema experimental utilizado para a irradiação das amostras.

3.2 – Caracterização estrutural

3.2.1 – Retrodispersão de Rutherford e canalização iónica (RBS/C)

A técnica de retrodispersão de Rutherford (RBS) consiste em medir a energia das partículas que sofrem colisões elásticas com os átomos de um alvo, e que são retrodispersas. Durante a colisão os iões incidentes transferem energia para os átomos

do material do alvo, sendo essa energia dependente da razão das massas da partícula incidente e dos átomos do alvo, assim como do ângulo de retrodispersão. Através deste processo é possível identificar os elementos químicos presentes no alvo. Um outro factor importante é a profundidade a que ocorre a colisão entre o ião incidente e os átomos do alvo, pois uma colisão à superfície será registada com uma maior energia enquanto que em profundidade a energia será menor, uma vez que a partícula tem que atravessar uma maior quantidade de material, o que faz com que vá perdendo energia, chegando ao detector com menor energia.

3.2.1.1 – Princípios básicos

As colisões elásticas entre os iões incidentes e os átomos do material em estudo são a base da técnica de RBS, tornando-a por isso numa técnica importante para a identificação dos elementos constituintes de um determinado alvo, assim como na identificação de impurezas.

São quatro os conceitos básicos em que assenta a técnica de RBS:

1 – Factor cinemático - K : o factor cinemático permite determinar a energia transferida das partículas incidentes (E_0) para as partículas do alvo através de uma colisão elástica. A relação entre a energia E_0 , das partículas incidentes e a energia E , após o choque elástico, pode ser obtida através do princípio de conservação de energia e do momento linear, sendo [8,12]:

$$E = KE_0 \quad (3.3)$$

onde o factor cinemático, K , é definido por:

$$K = \left[\frac{M_1 \cos \theta + (M_2^2 + M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (3.4)$$

em que M_1 e M_2 são as massas das partículas incidentes e dos átomos do alvo, respectivamente, e θ o ângulo de retrodispersão (figura 3.6).

Como a energia das partículas incidentes E_0 e o ângulo de retrodispersão são conhecidos, pode-se determinar experimentalmente o valor de K a partir da energia das partículas retrodispersas, E , que é medida experimentalmente. Através do valor de K , obtém-se a massa, M_2 , do elemento disperso presente na amostra.

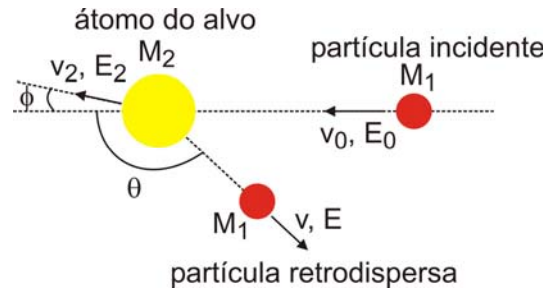


Figura 3.6 – Diagrama esquemático das colisões entre a partícula incidente e o átomo do alvo, para mostrar as quantidades envolvidas numa colisão. v_0 , v e v_2 são as velocidades incidente, retrodispersa e transmitida; E_0 e E são as energias da partícula incidente e retrodispersa, respectivamente; M_1 e M_2 as massas da partícula incidente e dos átomos do alvo. ϕ é o ângulo de dispersão e θ o ângulo de retrodispersão.

2 – Secção eficaz - σ : a secção eficaz representa a probabilidade de ocorrer uma colisão entre as partículas incidentes e as do alvo, para um ângulo de dispersão particular, θ , medido em relação à direcção de incidência.

Se um número Q de partículas atingir o alvo com uma espessura t , e com uma densidade N , então o número de partículas detectadas, Y , num ângulo sólido Ω , é dado por [12]:

$$Y = \Omega Q N t \sigma \quad (3.5)$$

sendo σ a secção eficaz definida pelo integral,

$$\sigma = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (3.6)$$

No caso das experiências de RBS o ângulo sólido é um valor pequeno, pelo que para a secção eficaz, σ , pode ser utilizado o valor da secção eficaz diferencial ($\sigma \rightarrow \frac{d\sigma}{d\Omega}$) [12]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left\{ \left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right]^2 \right\}^{1/2} + \cos \theta}{\left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right]^2} \quad (3.7)$$

sendo Z_1 e Z_2 os números atômicos das partículas incidentes e dos átomos do alvo, respectivamente. A dependência com o quadrado do número atômico do elemento do alvo mostra a maior sensibilidade da técnica para os elementos mais pesados.

3 – Poder de paragem do alvo - ε : o poder de paragem do alvo indica a energia perdida por unidade de comprimento por uma partícula ao mover-se através de um meio denso. O estudo da energia perdida permite uma análise em profundidade, estabelecendo uma correspondência entre a energia e a profundidade no material à qual ocorrem as colisões para cada elemento.

As partículas, ao penetrarem no material, podem perder energia através de interações electrónicas ou nucleares com os átomos do alvo. O poder de paragem é a soma destas duas contribuições [12]:

$$\frac{dE}{dx} = \left. \frac{dE}{dx} \right|_n + \left. \frac{dE}{dx} \right|_e \quad (3.8)$$

em que $\left. \frac{dE}{dx} \right|_n$ é o poder de paragem nuclear e $\left. \frac{dE}{dx} \right|_e$ é o poder de paragem electrónico.

A figura 3.7 mostra esquematicamente como é que estas duas contribuições dependem da energia do feixe incidente. O poder de paragem nuclear tem origem nas múltiplas colisões a ângulos de dispersão pequenos dos iões incidentes com o núcleo dos átomos do alvo. O poder de paragem electrónico deve-se à “resistência” que os átomos incidentes encontram quando passam através das nuvens de electrões que rodeiam cada núcleo do alvo.

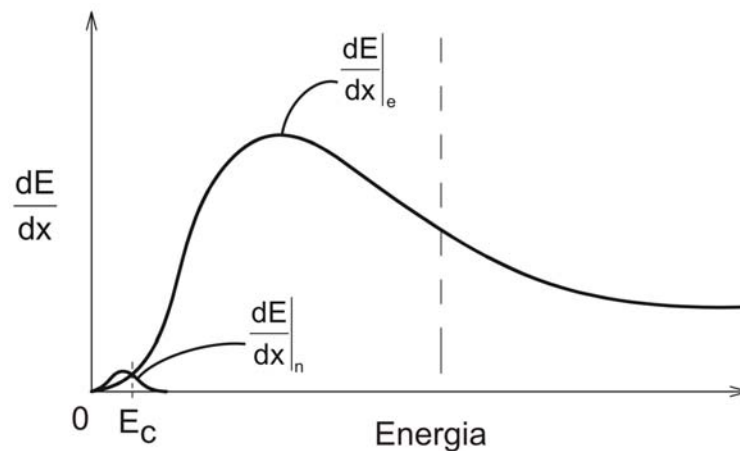


Figura 3.7 – Dependência típica do poder de paragem nuclear e electrónico, em função da energia incidente (E_0). O poder de paragem nuclear só é significativo para baixas energias das partículas incidentes.

Para partículas leves, o processo nuclear é insignificante na maior parte da sua trajectória no interior do material, sendo dominante o processo electrónico. Desta forma, a energia (em profundidade) será dada por:

$$E_x = E_0 - \Delta E_{in} \quad (3.9)$$

em que E_x é a energia a uma determinada profundidade x e ΔE_{in} é a energia perdida pelo feixe ao percorrer a distância x (figura 3.8). De forma idêntica, pode-se determinar a energia com que as partículas emergem do material (partículas retrodispersas), E_{out} :

$$E_{out} = KE_x - \Delta E_{out} \quad (3.10)$$

sendo ΔE_{out} a energia que as partículas perdem desde que são retrodispersas até saírem do material.

A diferença de energia, ΔE , entre a partícula retrodispersa à superfície e a retrodispersa a uma profundidade x pode ser calculada da forma:

$$\Delta E = E - E_{out} \quad , \text{ com } E = KE_0 \quad (3.11)$$

Substituindo-se na equação (3.11) as equações (3.9) e (3.10), obtém-se a expressão para a diferença de energias dada por:

$$\Delta E = K\Delta E_{in} + \Delta E_{out} \quad (3.12)$$

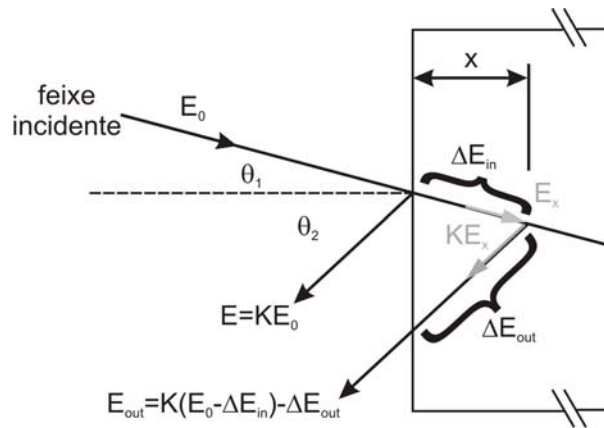


Figura 3.8 – Desenho esquemático da trajectória das partículas do feixe incidente e da variação da energia quando dispersa à superfície e a uma profundidade x . E_0 , E e E_{out} são as energias incidente, retrodispersa à superfície e retrodispersa à profundidade x , respectivamente. ΔE_{in} e ΔE_{out} são as diferenças de energia entre as partículas retrodispersas à superfície e à profundidade x , para o feixe incidente e retrodisperso, respectivamente.

Como a técnica de RBS é essencialmente uma técnica de superfície, então a energia perdida (devido ao processo electrónico) durante o percurso do feixe dentro da amostra, desde a superfície até à profundidade x , pode ser aproximada por (aproximação de superfície):

$$\lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta E_{in}}{x} \right) \equiv \frac{dE}{dx} \quad (3.13)$$

A uma determinada profundidade x , a profundidade, segundo a direcção do feixe é $x/\cos \theta_1$ (geometria apresentada na figura 3.8), e então a energia será dada por [12]:

$$E_x = E_0 - \int_0^{x/\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} dx \quad (3.14)$$

considerando-se a aproximação de superfície (análise nas regiões mais superficiais), tem-se que:

$$E_x = E_0 - \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} \frac{x}{\cos \theta_1} \quad (3.15)$$

O mesmo raciocínio pode ser efectuado para a energia E_{out} . Destas duas quantidades deve-se reter que:

$$\Delta E_{in} = \frac{x}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} \quad \text{e} \quad \Delta E_{out} = \frac{x}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} \quad (3.16)$$

Assim, substituindo (3.16) na equação (3.12), obtém-se que

$$\Delta E = \left(\frac{K}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{KE_0} \right) \cdot x \quad (3.17)$$

$$\Delta E = [S] \cdot x$$

O factor $[S]$ é denominado de poder de paragem do alvo. A expressão (3.17) permite determinar experimentalmente a profundidade a que ocorre a colisão, sendo possível estabelecer uma escala, em profundidade, a partir da energia das partículas retrodispersas.

O poder de paragem do alvo pode ser expresso em termos da densidade atómica do meio (N)

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{N} \left(\frac{dE}{dx} \right) \quad (3.18)$$

Para materiais simples, existem valores de $\frac{dE}{dx}$ tabelados (ver, por exemplo, [12]).

Para o caso de materiais compostos, utiliza-se a regra de Bragg, em que o poder de paragem num composto A_mB_n é dado por:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)^{A_mB_n} = m\left(\frac{dE}{dx}\right)^A + n\left(\frac{dE}{dx}\right)^B \quad (3.19)$$

sendo $\left(\frac{dE}{dx}\right)^A$ e $\left(\frac{dE}{dx}\right)^B$ as energias perdidas no percurso x para o elemento A e B, respectivamente.

4 – Dispersão de energia das partículas - δE : a dispersão de energia do feixe é um dos factores que limita a resolução em profundidade. A sua contribuição obtém-se a partir da aproximação de Bragg [12]:

$$\delta E_{es} = \left[(8 \ln 2) 4 \pi e^4 Z_1^2 Z_2 N x \right]^{1/2} \quad (3.20)$$

Nesta aproximação, a dispersão é independente da energia das partículas incidentes e aumenta com a raiz quadrada da densidade electrónica do alvo ($NZ_2 x$).

3.2.1.2 – Espectro de RBS

A técnica de RBS é muito poderosa quando aplicada ao estudo de elementos pesados em matrizes ou substratos leves. Considerando um filme fino e homogéneo composto pelos materiais Ge e Si (formando uma mistura), depositado sobre um substrato (suficientemente espesso para que seja considerado infinito) composto por um material mais leve para que o sinal das partículas retrodispersas pelo substrato não se sobreponham às retrodispersas pelo Ge e pelo Si, o espectro de retrodispersão que se obtém é idêntico ao representado na figura 3.9. No espectro de retrodispersão, o início do sinal retrodisperso para os compostos do filme estão localizados em $K_{Ge}E_0$ e $K_{Si}E_0$, para o Ge e o Si (K_{Ge} e K_{Si} são os factores cinemáticos para o Ge e para o Si, respectivamente). A partir da largura dos picos de retrodispersão pode-se obter informação sobre a espessura dos filmes.

Os elementos mais pesados possuem uma secção eficaz mais elevada do que os elementos mais leves, pelo que a taxa de contagens para o elemento mais pesado será

mais elevado e aparece no espectro para energias superiores. Assim, no espectro da figura 3.9, o Ge como tem massa superior ao Si, aparece para energias mais elevadas.

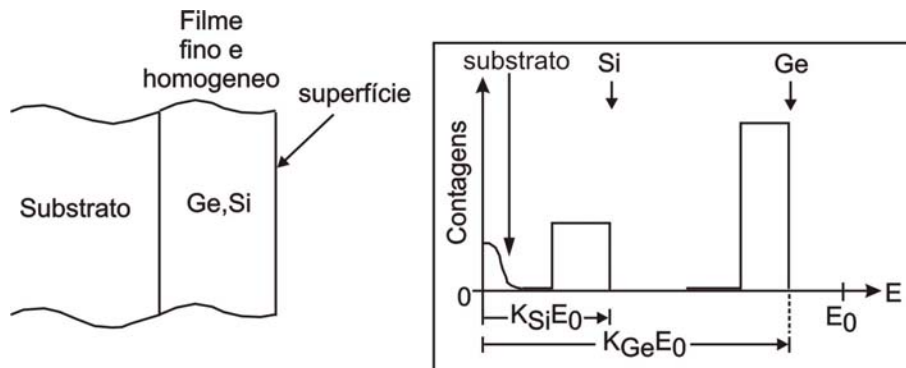


Figura 3.9 – Espectro de RBS para um filme fino, composto por Ge e Si. A massa atômica do Ge é maior do que o Si. No espectro está representado o sinal do substrato, que tem massa atômica inferior ao Si e ao Ge.

Por outro lado, para um filme espesso (figura 3.10), as partículas do feixe incidente serão absorvidas ou retrodispersas pelo Ge e pelo Si, obtendo-se um espectro de retrodispersão diferente, ficando os picos correspondentes ao Ge e ao Si mais largos. As energias de retrodispersão estendem-se desde valores próximos de 0 até $K_{Ge}E_0$ e até $K_{Si}E_0$ para o Ge e para o Si, respectivamente (tracejado na figura). O espectro de retrodispersão resultante é uma sobreposição destes dois sinais (representado com a linha a cheio na figura 3.10).

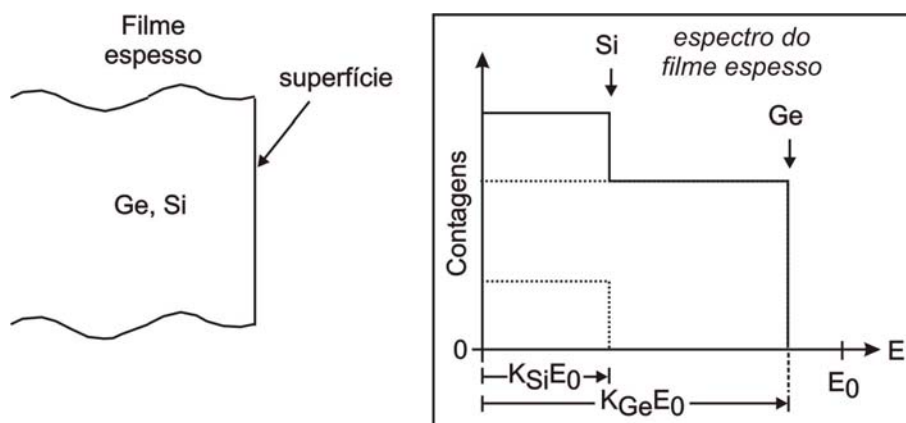


Figura 3.10 – Espectro de RBS para um filme espesso composto por Ge e por Si

3.2.1.3 – Canalização iónica

A canalização iónica é uma aplicação particular da técnica de RBS, nomeadamente para o estudo de materiais monocristalinos. Para estes materiais, é possível alinhar as direcções cristalográficas do cristal com o feixe reduzindo até duas ordens de grandeza a probabilidade de colisões (figura 3.11). Nestas condições de alinhamento, o potencial criado pelas filas ou planos de átomos da rede cristalina “canaliza” as partículas do feixe segundo trajectórias ondulatórias no interior dos canais definidos pelo potencial. As partículas canalizadas são bastante sensíveis à presença de defeitos cristalinos (como átomos deslocados das posições regulares, átomos substitucionais) e posição de impurezas no interior da rede cristalina.

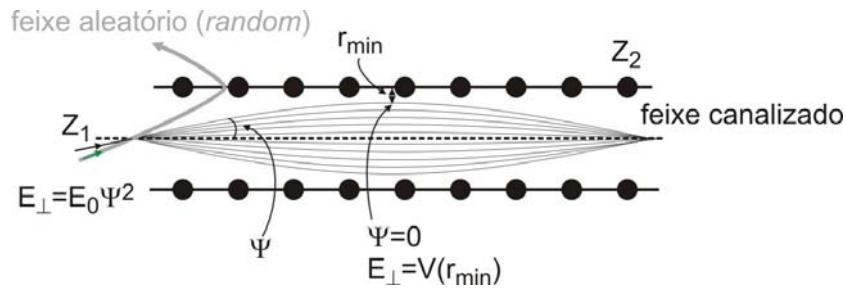


Figura 3.11 – Desenho esquemático do feixe canalizado e não canalizado (feixe aleatório) ao longo de uma linha de átomos.

A trajectória do ião canalizado corresponde a uma série de colisões sucessivas segundo ângulos pequenos (Ψ). Desde que não se aproximem demasiado das filas de modo a interagirem individualmente com os seus átomos, as partículas permanecem em trajectória canalizada. A distância mínima de aproximação para que esta situação se verifique é dada por [9]:

$$V(r_{\min}) = E_T = E_0 \sin^2 \Psi \quad (3.21)$$

em que E_T é a energia transversal das partículas, E_0 a energia dos iões incidentes e $V(r_{\min})$ é o potencial criado pela fila dado por [9,12]:

$$V(r_{\min}) = \frac{2Z_1 Z_2 e^2}{d} f\left(\frac{r_{\min}}{a}\right) \quad (3.22)$$

sendo r_{\min} a distância entre o plano atómico e o feixe canalizado (onde $\Psi=0$) com

$$f\left(\frac{r_{\min}}{a}\right) = \frac{1}{2} \ln\left(\left(\frac{Ca}{r_{\min}}\right)^2 + 1\right) \quad (3.23)$$

sendo a a distância de blindagem e C a constante de Lindhard ($C^2=3$).

O ângulo crítico de incidência das partículas a partir do qual a sua distância aos planos atômicos é inferior a r_{\min} [9],

$$\Psi_{\text{crit}} = \sqrt{\frac{V(r_{\min})}{E_0}} \quad (3.24)$$

Quando as partículas incidem com um ângulo superior a Ψ_{crit} , em relação à direcção de canalização, deixam de ter uma trajectória canalizada sendo dispersas segundo direcções aleatórias (figura 3.11, com o traçado cinzento).

Numa experiência de canalização iónica, começa-se por alinhar o eixo do cristal com a direcção do feixe incidente, de forma a minimizar o número de contagens de partículas retrodispersas. O varrimento angular é o resultado das contagens detectadas em função do ângulo de inclinação da amostra (direcção cristalográfica) em relação à direcção do feixe (figura 3.12).

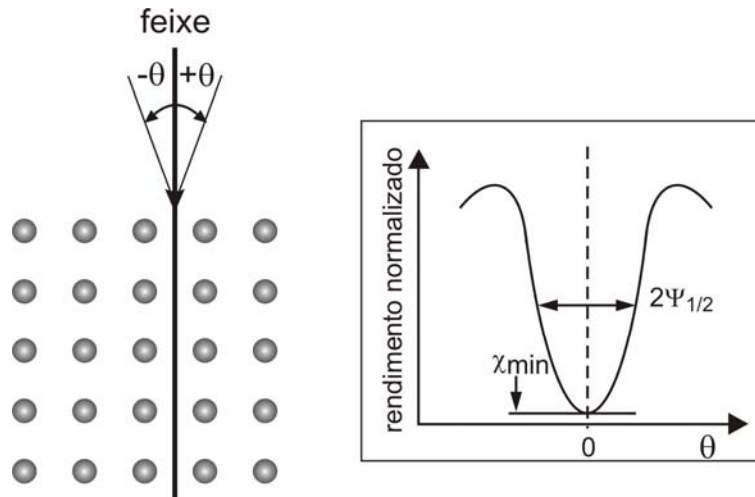


Figura 3.12 – Esquema de um varrimento angular.

A qualidade do canal pode ser verificada a partir de duas quantidades: 1) a largura a meia altura (FWHM) do varrimento angular, $\Psi_{1/2}$ (figura 3.12); 2) o rendimento mínimo (χ_{\min}) que é definido como as contagens ao longo da direcção do canal, normalizado às contagens na direcção desalinhada, ou seja, as contagens obtidas segundo uma direcção aleatória.

A largura a meia altura, $\Psi_{1/2}$, é proporcional ao ângulo crítico, $\Psi_{\text{crit}} \equiv \Psi_1$. Este ângulo foi definido por Lindhard [10], utilizando o modelo do potencial contínuo:

$$\psi_1 = \left(\frac{2 Z_1 Z_2 e^2}{4 \pi \epsilon_0 E_0 d} \right)^{1/2} \quad (3.25)$$

em que Z_1 e Z_2 são os números atômicos dos iões incidentes e os átomos do alvo, respectivamente, e é a carga elementar, e d a distância entre as filas de átomos da rede projectadas no plano perpendicular à direcção do canal. A largura a meia altura, $\psi_{1/2}$, está relacionada com o ângulo crítico, ψ_1 , através da constante C_ψ (~ 1), que depende predominantemente da amplitude de vibração dos átomos [11]:

$$\psi_{1/2} \approx C_\psi \psi_1 \quad (3.26)$$

Para o rendimento mínimo, Barret obteve uma expressão utilizada num código de simulação de Monte Carlo [12]:

$$\chi_{\min} = 18.8 N d u_1^2 \left(1 + \xi^{-2} \right)^{1/2} \quad (3.27)$$

sendo N a densidade atômica, e $\xi = \frac{126 u_1}{\left(\psi_{1/2} d \right)}$ e u_1 a amplitude de vibração dos átomos na

rede cristalina.

Um valor elevado de χ_{\min} e um valor baixo de $\psi_{1/2}$ indicam um aumento da descanalização dos iões, ou seja, um maior número de átomos estão afastados das suas posições de equilíbrio da rede. Os principais factores que afectam a taxa de descanalização são a energia e o número atômico dos iões incidentes; a divergência angular do feixe de iões incidente e as camadas amorfas ou as imperfeições superficiais, a temperatura e o número atômico e a massa dos átomos do alvo.

Todas as imperfeições cristalinas, como defeitos pontuais, deslocamentos ou estados de tensão, afectam a taxa de descanalização do feixe de iões e podem ser medidas com a técnica de canalização iónica.

3.2.1.4 – Descrição experimental

O desenho esquemático do sistema experimental, utilizado para a análise em retrodispersão de Rutherford e canalização iónica (RBS/C), está representado na figura 3.13.

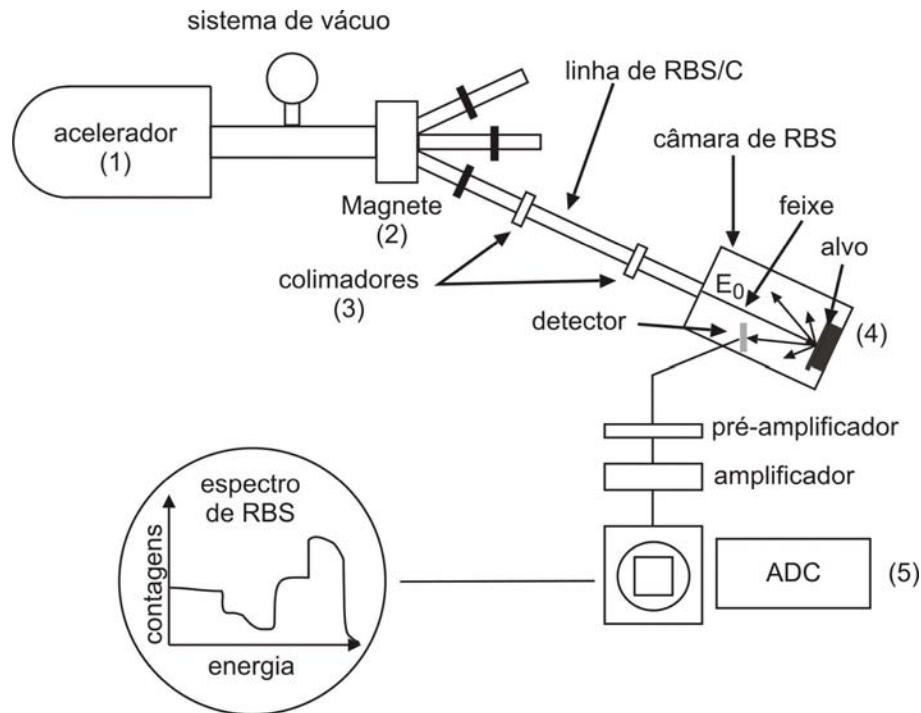


Figura 3.13 – Desenho esquemático do sistema experimental de RBS/C, existente no ITN.

Os componentes principais do sistema de RBS/C instalados no laboratório de feixe de íons (LFI) no Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN) são:

1 – Acelerador de Van de Graaff de 2.5 MV, onde o feixe de íons (He^+) é produzido. Os íons são acelerados ao longo da coluna de aceleração, onde o potencial vai caindo ao longo de uma série de resistências. Todo este processo ocorre dentro do tanque numa atmosfera isolante de $\text{SF}_6(50\%) + \text{N}_2(50\%)$ a uma pressão de 10 Bar;

2 – Magnete, que deflete o feixe desviando-o para a linha de RBS/C. O valor do campo magnético permite determinar a energia das partículas que se pretende utilizar para a análise em RBS/C, pois para a mesma razão carga/massa só as que têm a mesma energia é que são desviadas segundo o raio de curvatura, R:

$$R = \sqrt{\frac{2 M_1 V}{e B^2}} \quad (3.28)$$

sendo M_1 a massa dos íons, V a tensão de aceleração, e é a carga elementar e B o campo magnético que é normal ao plano do raio de curvatura.

3 – Colimadores, que limitam a divergência do feixe, com um valor inferior a 0.02° ;

4 – Câmara experimental, onde são colocadas as amostras a estudar. Esta câmara está em alto vácuo ($<10^{-7}$ mbar) para evitar colisões dos íons do feixe com átomos de gás

residual e a contaminação das amostras. Um desenho pormenorizado da geometria utilizada para a análise encontra-se representado na figura 3.14;

5 – Aquisição de dados, em energia, do feixe retrodisperso e posterior análise. Os sinais originados no detector são tratados num pré-amplificador e amplificador, e enviados ao conversor analógico-digital (ADC) e por fim guardados e visualizados num computador. A corrente eléctrica produzida pelo feixe no alvo é convertida no integrador de carga e utilizado para normalizar os espectros.

Todo o sistema é mantido em vácuo, a pressões da ordem dos 10^{-6} mbar, utilizando bombas turbomoleculares

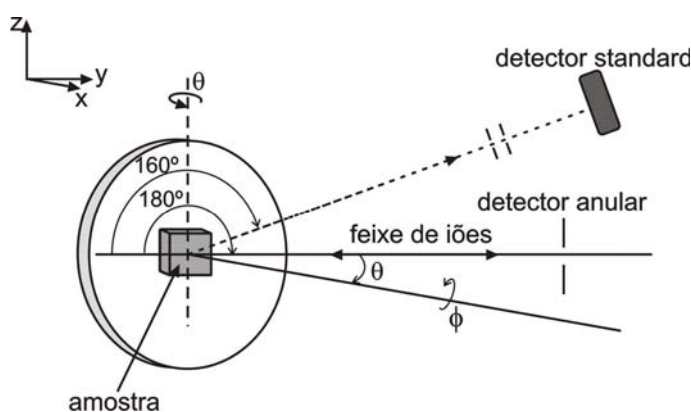


Figura 3.14 – Esquema da geometria utilizada para as experiências de RBS/C.

3.2.2 – Difracção e reflexão de raios-X

Os raios-X são ondas electromagnéticas cujo comprimento de onda é $< 10^{-8}$ m, sendo por isso da ordem das distâncias interatómicas, o que permite que a radiação-X seja utilizada para o estudo de estruturas cristalinas, através da sua interacção com a rede atómica.

A técnica de difracção de raios-X não é destrutiva e não requer muita preparação das amostras, permitindo uma análise estrutural detalhada de filmes finos e em multicamadas, podendo-se obter informação sobre a composição e uniformidade das camadas epitaxiais em amostras relaxadas, assim como as suas espessuras e estados de tensão. A partir de análises mais detalhadas pode-se obter informação sobre as interfaces.

3.2.2.1 – Lei de Bragg e esfera de Ewald

A interferência resultante de todos os fótons dispersos na rede cristalina, origina o fenómeno de dispersão de raios-X, acontecendo o máximo de intensidade para direcções específicas, que obedecem à condição de Bragg.

Na figura 3.15 está representada a reflexão de um feixe incidente segundo um ângulo ω relativamente aos planos cristalográficos separados de d_{hkl} . Para que as ondas difractadas sejam coerentes, é necessário que o percurso de cada onda entre dois planos consecutivos seja um múltiplo inteiro (n) do comprimento de onda (λ) da radiação incidente, assim:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \omega \quad (3.29)$$

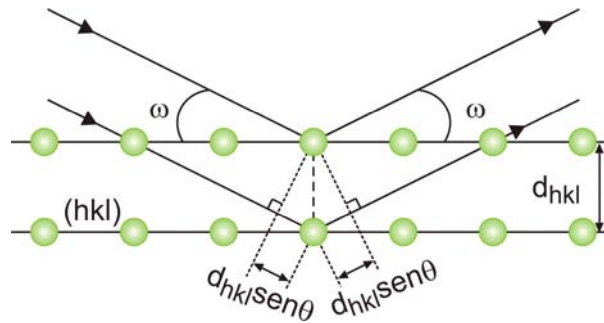


Figura 3.15 – Desenho esquemático do fenómeno de difracção nos planos cristalográficos.

A equação anterior é denominada como equação de Bragg. Para um dado comprimento de onda (e considerando $n=1$), só existe uma condição de reflexão possível para um determinado plano, se o ângulo de entrada definido entre esse plano e o feixe incidente estiverem de acordo com a lei de Bragg.

Considerando-se agora a figura 3.16 [13] na qual está representada a condição de difracção na rede recíproca, que é construída da seguinte forma: o ponto (000) representa a superfície do material cristalino; a circunferência representada com raio de K/λ corresponde ao corte de uma esfera designada por esfera de reflexão ou esfera de Ewald, que passa pelo ponto (000); o vector de onda incidente é representado por \vec{k}_i e o vector de onda difractado por \vec{k}_d , sendo o vector de onda transferido representado por \vec{q} , que é resultante da diferença entre os outros dois, ω é o ângulo entre o feixe incidente e a superfície. Por forma a facilitar a representação gráfica, normalmente considera-se

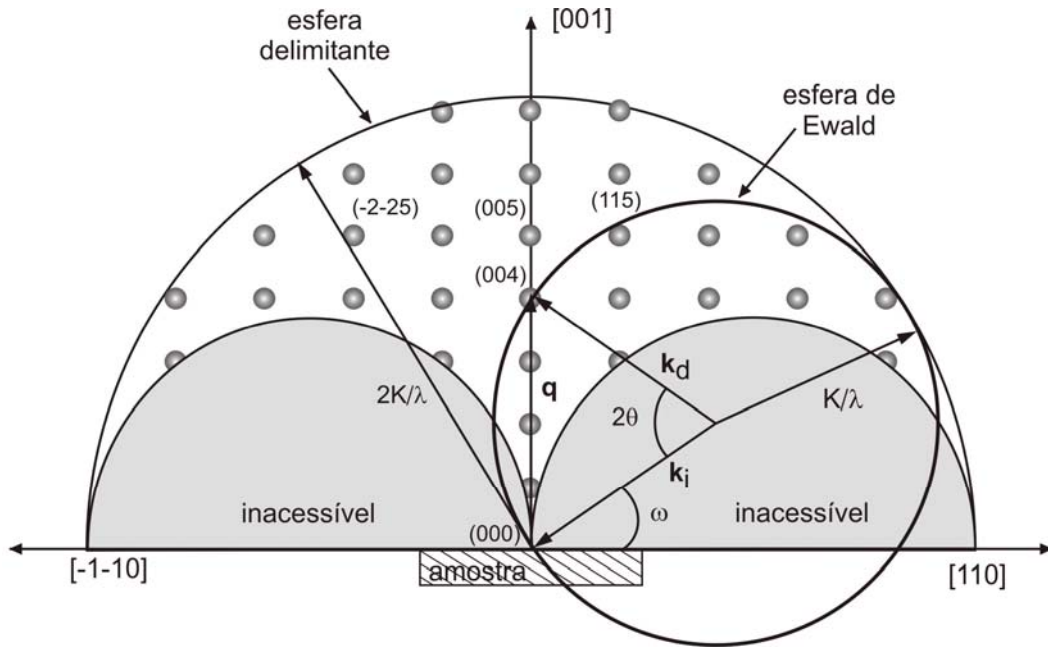


Figura 3.16 – Mapa do espaço recíproco na condição geométrica para que ocorra a reflexão e se verifique a condição de Bragg [13].

que a constante de rede recíproca K é igual a 2π , sendo o módulo do vector de onda dado por $k = K/\lambda = 2\pi/\lambda$.

As difracções possíveis, podem ser determinadas fazendo-se rodar a esfera de Ewald em torno do ponto (000), varrendo todos os valores de ω . Para cada intersecção da esfera com os pontos da rede, assiste-se a uma possível reflexão do respectivo plano. A esfera com raio de $2K/\lambda$ designa-se por esfera delimitante e corresponde à rotação completa da esfera de Ewald, limitando as reflexões possíveis para um determinado comprimento de onda.

A partir da figura 3.16, pode ainda ser deduzida a lei de Bragg. Pela geometria da figura, tem-se que

$$q_{hkl} = k_i \sin \omega + k_d \sin \omega \quad (3.30)$$

Como $k_i = k_d = K/\lambda$ (raio da esfera de Ewald) e $K=2\pi$, então tem-se a partir da equação

(3.29) que $q_{hkl} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \omega$. Sabendo-se que $K = q_{hkl} d_{hkl}$, e como $K=2\pi$, tem-se que

$q_{hkl} = \frac{K}{d_{hkl}} = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$. Desta forma obtém-se a expressão $2d_{hkl} \sin \omega = \lambda$, que define a condição de Bragg para $n=1$ (definida na equação 3.29).

3.2.2.2 – Teoria da difracção dos raios-X

Para a análise da difracção de raios-X, existem duas teorias: a teoria cinemática e a teoria dinâmica. A teoria cinemática, que é a mais simples, é utilizada na análise de estruturas de cristalinas, nomeadamente filmes finos. Por outro lado, a teoria dinâmica, desenvolvida por Darwin, Ewald e von Laue [14], é normalmente utilizada para a análise de filmes mais espessos. Muitos dos conceitos da teoria cinemática, são utilizados na teoria dinâmica, como o factor de estrutura e geometria de dispersão.

Teoria cinemática

Na teoria cinemática, consideram-se três princípios básicos:

- 1 – a dispersão de raios-X de cada elemento de volume do cristal é independente um do outro;
- 2 – cada fotão só interage com um único electrão no material, ou seja, um fotão ao penetrar no material, e ao ser disperso por um electrão, não sofre qualquer outra interacção até sair do material;
- 3 – a dispersão é um processo elástico, ou seja, a energia do fotão disperso é igual à do fotão incidente.

Nestas condições, quando um feixe de raios-X interage com um filme fino, origina um feixe difractado, cuja intensidade é directamente proporcional ao quadrado do factor de estrutura do material para um determinado plano hkl . O factor de estrutura é dado por:

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \exp\{-i2\pi(hu + kv + lw)\} \quad (3.31)$$

onde (u,v,w) são as coordenadas do vector \vec{r} que une o átomo do tipo i à origem da célula unitária, e f_i o factor de dispersão atómica. Normalmente, o factor de estrutura é um número complexo que indica a fase da onda resultante, bem como a sua amplitude em relação à amplitude da onda dispersa por um único átomo.

O factor de dispersão atómico, f_i é utilizado para descrever a eficiência da dispersão de um átomo numa determinada direcção e é definida pela razão entre a amplitude da onda dispersa por um átomo e a amplitude da onda dispersa por um electrão. Considerando que o átomo que provoca a dispersão do feixe contém Z electrões todos concentrados num ponto, então o factor de dispersão atómico depende do número de

electrões do átomo. Na realidade, a distribuição de electrões num átomo varia de forma contínua, desta forma, o factor de dispersão atómico é apenas dependente do número atómico do átomo na direcção do feixe incidente. Para as outras direcções, existe uma diferença de fase entre as várias ondas dispersas pelos diferentes electrões. Assim, o factor de dispersão atómico é dado pela equação:

$$f_i = \int \rho(r) \exp(i2\pi \vec{q} \cdot \vec{r}) dV \quad (3.32)$$

em que $\rho(r)$ representa a densidade electrónica, $\rho(r)dV$ a probabilidade de um electrão estar num determinado elemento de volume, dV , a uma distância r do núcleo e \vec{q} representa o vector de onda transferido. Verifica-se que para ângulos pequenos, o factor de dispersão atómico é praticamente igual ao número atómico, enquanto que com o aumento do ângulo, 2θ (ângulo entre o feixe incidente e o feixe difractado), o valor do factor de dispersão atómico vai diminuindo. A variação do factor de dispersão atómico, em função do vector de dispersão ($\frac{2}{\lambda} \sin \omega$), para o Si e para o Ge, está representado na figura 3.17 [17].

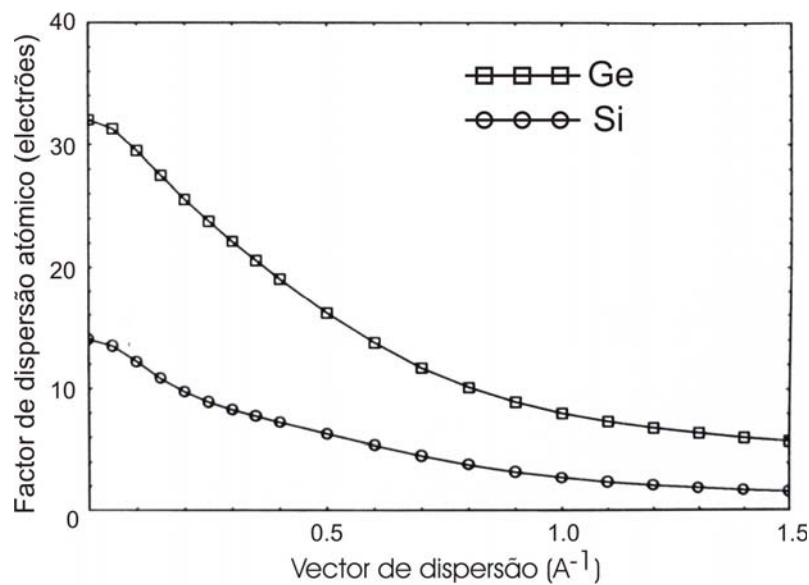


Figura 3.17 – Variação do factor de dispersão atómico em função do vector de dispersão ($2 \sin \omega / \lambda \text{ Å}^{-1}$) [17].

Como o cristal é constituído por um número finito de células unitárias, e tendo uma contribuição construtiva ou destrutiva para a intensidade do feixe difractado, dependendo da fase entre a onda dispersa por cada célula unitária, então ter-se-á uma função de

interferência J relativamente a todas as ondas dispersas por todas as células unitárias (i), dada por:

$$J = \sum_i \exp(i2\pi \cdot \vec{r}_i \cdot \vec{q}) \quad (3.33)$$

sendo o somatório efectuado em torno de todas as células unitárias do cristal.

A amplitude de dispersão é dada por $A = F_{hkl} \cdot J$, sendo a intensidade dada pelo quadrado da amplitude, $I = F_{hkl}^2 \cdot J^2$.

Teoria dinâmica

Na teoria dinâmica (de Darwin-Ewald-Laue) é tido em conta que cada fotão é difractado mais do que uma vez. Quando um feixe incide num cristal, e se estiver alinhado de modo a ser cumprida a condição de Bragg, então o feixe é difractado numa parte do cristal. A radiação resultante da difracção pode sofrer nova difracção numa outra parte do cristal, ocorrendo um fenómeno de interferência. A esta difracção múltipla que origina a interferência entre o feixe difractado em diferentes partes da amostra, é dado o nome de difracção dinâmica.

Esta teoria é utilizada para simular espectros para ângulos pequenos ($1^\circ < 2\theta < 15^\circ$), e permite modelar, nomeadamente, os fenómenos de refacção, reflexão total e absorção.

3.2.2.3 – Geometria da difracção

Na figura 3.18 está representado uma possível configuração de um espectrómetro de raios-X em que ω é definido como o ângulo entre o feixe incidente e a superfície da amostra, e 2θ o ângulo de difracção (ângulo entre o feixe difractado e o feixe incidente).

Um mapeamento bidimensional, $(\omega - 2\theta)$, consiste na justaposição de cortes sucessivos ao longo da direcção ω . Este tipo de medida implica um movimento acoplado entre a amostra (ω) e o detector (2θ) com um razão de $\omega/2\theta = 1/2$. Contudo utilizando um detector sensível à posição (PSD) colocado no braço 2θ , este movimento pode ser evitado, uma vez que o detector regista os raios-X difractados sobre uma gama 2θ de $\sim 10^\circ$. Desta forma alinha-se o detector por forma a que o seu centro coincida com o pico de difracção do substrato (2θ), para um determinado plano de difracção, e a aquisição do

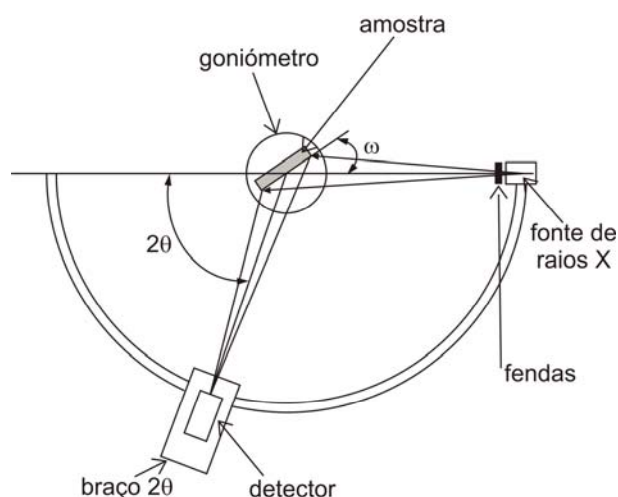


Figura 3.18 – Desenho esquemático da geometria utilizada para as medidas de difração de raios-X.

mapa do espaço recíproco consiste em variar o ângulo de incidência em torno do ângulo de difração ($\omega \pm \Delta\omega$).

A figura 3.19 [14] mostra o esquema da construção do mapa ($\omega - 2\theta$) no espaço recíproco. Os cortes sucessivos correspondem ao posicionamento do detector em relação à superfície da amostra e é representada como um arco de circunferência de raio K/λ (raio da esfera de Ewald, figura 3.14), centrado na origem do espaço recíproco (000) e com uma amplitude angular dada pelo ângulo sólido do detector. A combinação de varrimentos ($\omega - 2\theta$) com diferentes ω e com passos $\Delta\omega$ permite mapear a intensidade em função da posição ($\omega - 2\theta$).

Normalmente para a caracterização estrutural de uma amostra fazem-se medidas de dois tipos de mapeamento: o mapeamento simétrico e assimétrico.

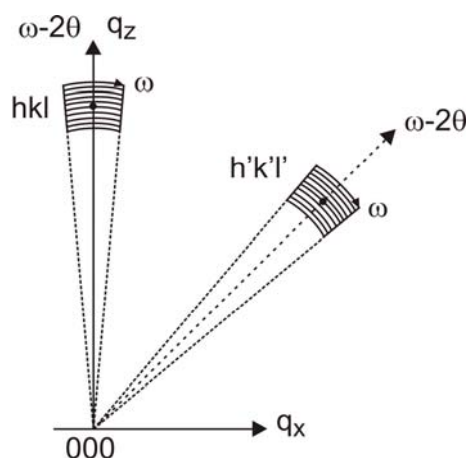


Figura 3.19 – Construção de um mapa no espaço recíproco.

Mapas simétricos

Na figura 3.20 está representada um esquema de uma difracção em que se mostra a relação entre o vector de onda incidente \vec{k}_i , o vector de onda difractado \vec{k}_d e o vector de onda transmitido \vec{q} (definido como a diferença entre o vector de onda incidente e o difractado), para uma reflexão simétrica.

Como $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_d| = \frac{K}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda}$, ter-se-á:

$$\begin{aligned} q_x &= \frac{2\pi}{\lambda} (\cos \omega_i - \cos \omega_f) \\ q_z &= \frac{2\pi}{\lambda} (\sin \omega_i + \sin \omega_f) \end{aligned} \quad (3.34)$$

ω_i e ω_f representam, respectivamente, o ângulo de entrada e saída do feixe relativamente à superfície do cristal. q_x é a direcção paralela à superfície do cristal ($hk0$) e q_z a direcção perpendicular à superfície ($00l$). q_x e q_z definem o plano de difracção.

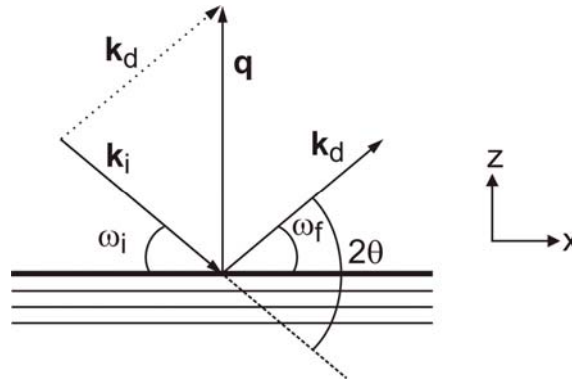


Figura 3.20 – Representação vectorial de uma difracção simétrica, no espaço recíproco.

Determinando o módulo do vector de difracção, $|\vec{q}|$

$$|\vec{q}| = \sqrt{q_x^2 + q_z^2} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{2 - 2\cos(\omega_i + \omega_f)} \quad (3.35)$$

como $\omega_i + \omega_f = 2\theta$, ter-se-á que $|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$. De acordo com a lei de Bragg, o módulo do vector de difracção será dado por,

$$|\vec{q}| = \frac{2\pi}{d} \quad (3.36)$$

Para uma rede cúbica, como é o caso para do Si e do Ge, tem-se que, $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ [15], pelo que o módulo do vector de difracção, para uma rede cúbica, será dado por:

$$|\vec{q}| = \frac{2\pi\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a} \quad (3.37)$$

Determinação da inclinação entre camadas

Um defeito comum nas camadas crescidas epitaxialmente é a inclinação entre as diferentes camadas. Esta inclinação pode ser determinada a partir dos mapas simétricos. Esta informação pode ser usada na correcção dos mapas assimétricos, uma vez que os mapas assimétricos não são sensíveis a este tipo de inclinação entre as diferentes camadas.

Como num mapa simétrico $\omega_i = \omega_f$, ter-se-á que $q_x = 0$. Desta forma, conclui-se que neste tipo de medidas todos os picos de difracção com q_x nulo representam camadas paralelas entre si, uma vez que em todos eles, o pico foi medido na posição angular $\omega_i = \omega_f$. Se existir algum desvio entre as camadas, o pico de difracção será medido na posição $\omega_f + \Delta\omega$ ou em $\omega_f - \Delta\omega$, no que resulta num valor de q_x não nulo para o pico de difracção.

Se existir um desvio entre a camada e o substrato, ter-se-á:

$$\begin{aligned} q'_x &= \frac{2\pi}{\lambda} [\cos(\omega_f - \Delta\omega) - \cos(\omega_f + \Delta\omega)] \\ q'_z &= \frac{2\pi}{\lambda} [\sin(\omega_f - \Delta\omega) + \sin(\omega_f + \Delta\omega)] \end{aligned} \quad (3.38)$$

em que q'_x e q'_z são os valores medidos experimentalmente para o pico de difracção para a camada inclinada.

Desenvolvendo as equações (3.38), ter-se-á, que:

$$q'_x = \frac{2\pi}{\lambda} (\cos \omega_f - \cos \omega_i) \cos \Delta\omega + \frac{2\pi}{\lambda} (\sin \omega_f + \sin \omega_i) \sin \Delta\omega \quad (3.39)$$

Utilizando a equação (3.35) e tendo em conta que $q_x = 0$ (para o mapa simétrico, sem inclinação entre as camadas) obtém-se a equação que relaciona o q'_x com o desvio angular, $\Delta\omega$,

$$q'_x = q_z \sin \Delta\omega \quad (3.40)$$

Da mesma forma, pode-se obter a expressão que relaciona q'_z com o desvio angular

$$q'_z = q_z \cos \Delta\omega \quad (3.41)$$

Relacionando as equações (3.40) e (3.41), obtém-se a expressão que permite determinar directamente o desvio angular das coordenadas (q'_x, q'_z) de um pico no mapa simétrico:

$$\Delta\omega = \arctan\left(\frac{q'_x}{q'_z}\right) \quad (3.42)$$

A partir da determinação destes desvios é possível efectuar a correcção nos mapas do espaço recíproco assimétrico.

Mapas assimétricos

Os mapas no espaço recíproco assimétricos contêm mais informação do que os mapas simétricos, pois dependem das três componentes da rede cristalina (a,b,c) enquanto que os simétricos apenas dependem de uma componente (c).

O mapeamento assimétrico pode ser efectuado de duas formas: 1) por incidência rasante (figura 3.21(a)), adequado para camadas finas, apresentando no entanto alguma degradação na resolução angular, tal como está esquematizado na figura verifica-se que para ângulos pequenos, a área da amostra iluminada pelo feixe é elevada, quando comparada com a área iluminada pela geometria representada na figura 3.21(b); 2) saída rasante (figura 3.21(b)), adequado para camadas mais espessas.

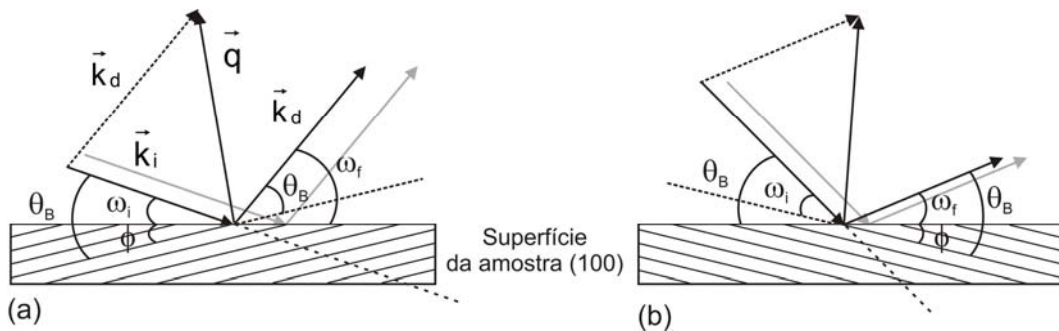


Figura 3.21 – Representação esquemática de (a) incidência e (b) saída rasantes, respectivamente, para o plano assimétrico (115). Na figura está desenhado o esquema vectorial para a difracção assimétrica.

Fazendo a representação vectorial no espaço recíproco, as equações são semelhantes às da difracção simétrica, com a diferença de que este tipo de medida é sensível aos parâmetros de rede paralelos à superfície (a e b).

Considerando que o parâmetro de rede c é perpendicular à superfície e que os parâmetros de rede a e b são paralelos, ou seja, o plano de difracção é definido pelas direcções (00l) e (hk0), então o vector \vec{q} é definido por:

$$\begin{aligned} q_x &= \frac{2\pi\sqrt{h^2 + k^2}}{a} \\ q_z &= \frac{2\pi l}{c} \end{aligned} \quad (3.43)$$

A partir da análise dos mapas assimétricos pode-se extrair muita informação sobre a amostra em estudo, entre elas:

1 – Determinação de tensões

Quando uma camada cresce coerentemente com o substrato, os parâmetros de rede paralelo à superfície da camada depositada tendem para os parâmetros de rede do substrato, provocando uma deformação na rede. Quando os parâmetros de rede paralelos (a, b) de uma camada são coerentes com o substrato diz-se que a camada cresceu pseudomorficamente ou que está totalmente deformada (figura 3.22(a)). Se a camada não for coerente, com a' e c' iguais, então estará totalmente relaxada (figura 3.22(b)) .

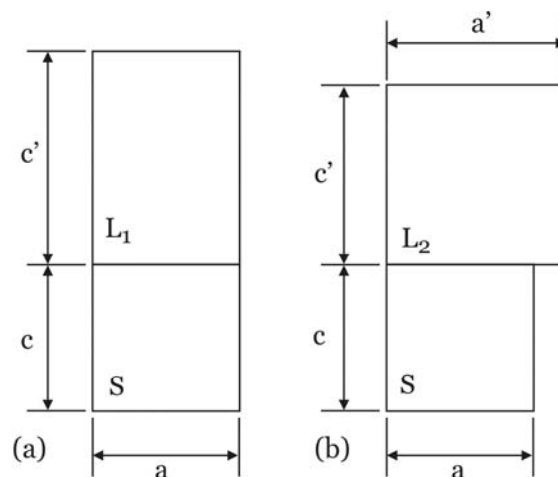


Figura 3.22 – Representação esquemática de duas camadas em estado de tensão. (a) camada completamente deformada; (b) camada totalmente relaxada. L1 e L2 são as camadas depositadas e S o substrato.

Quando existe uma compressão segundo a direcção de paralela (a), é produzida uma tracção segundo c no que origina um aumento na constante de rede segundo c . Estas deformações estão relacionadas entre si através do coeficiente de Poisson (ν), podendo-se definir a deformação segundo a direcção c da foram [16], ε_{\perp} ,

$$\varepsilon_{\perp} = -2\left(\frac{\nu}{1-\nu}\right) \quad (3.44)$$

e a deformação perpendicular segundo a (ε_{\parallel}).

Nos mapas do espaço recíproco, a linha que une o pico de difracção do substrato à origem do espaço recíproco é chamada de linha de relaxação total e indica o posicionamento dos picos correspondentes às camadas completamente relaxadas. A partir dos valores das constantes de rede do substrato e da camada depositada, pode-se determinar o valor da relaxação através da equação [16]

$$R = \frac{a_L - a_S}{a_{L\infty} - a_S} \quad (3.45)$$

em que a_S representa o parâmetro de rede do substrato, $a_{L\infty}$ representa o parâmetro de rede da camada relaxada e a_L o parâmetro de rede da camada paralela à superfície. Se a camada estiver completamente relaxada ($a_L = a_{L\infty}$) $R=1$, e se estiver completamente deformada ($a_L = a_S$) $R=0$.

2 – Determinação de espessuras

A espessura de uma camada pode ser determinada através da distância angular entre as franjas de interferência. No entanto, por vezes as franjas são difíceis de serem identificadas, devido ao tipo de camada e à geometria utilizada nas medidas experimentais. Recorre-se a um método que permite estimar a espessura da camada através da largura a meia altura (FWHM) do pico segundo a direcção (00l). Através da equação seguinte pode-se estimar a espessura [17]

$$t = \frac{\lambda \sin \omega_e}{\Delta\Theta \sin 2\theta_B} \quad (3.46)$$

sendo λ o comprimento de onda, $\Delta\Theta$ a *FWHM* na direcção (00l) (q_z) e θ_B o ângulo de Bragg do plano.

A equação é apenas válida para camadas muito finas e o erro aumenta consideravelmente com o aumento da espessura da camada.

3 – Determinação da densidade de deslocações

A densidade de deslocações de uma camada pode ser estimada, utilizando-se os raios-X, medindo-se a relaxação de uma camada, segundo a relação [18]

$$\rho_j = 2 \frac{a_{//j} - a_{//j-1}}{a_{//j}} \frac{1}{b} \frac{1}{\Delta T_j} \quad (3.47)$$

em que T_j é a espessura da j -ésima camada e b o módulo do vector de Burges que define o sentido, a direcção e a magnitude da deslocação.

4 – Estrutura em mosaico

Um camada com estrutura em mosaico apresenta um pico elíptico, em que o eixo maior da elipse é perpendicular ao vector \vec{q} e o eixo menor da elipse é paralelo a \vec{q} . Este tipo de estrutura pode ser facilmente identificada a partir de um mapa assimétrico. Existem dois parâmetros que definem a estrutura em mosaico: a dimensão dos mosaicos e ao desvio angular entre eles. A forma da elipse é influenciada por estes dois factores, onde o eixo menor é inversamente proporcional ao tamanho dos mosaicos e o eixo maior pelos dois parâmetros.

3.2.2.4 – Reflectometria de raios-X

A reflexão de raios X é uma técnica complementar à difracção de raios-X que tem sido utilizada para o estudo e caracterização de filmes finos e estruturas em multicamadas. Através deste método é possível determinar não só a espessura da camada mas também a densidade electrónica e a rugosidade da camada depositada. A técnica consiste na incidência do feixe de raios-X a ângulos muito baixos (figura 3.23), e o registo a intensidade do feixe reflectido na superfície.

Existem dois tipos de medidas básicas em reflectometria: a reflectometria especular, e a difusa (ou não especular). Na primeira (figura 3.23(a)), o feixe incidente atinge a amostra a um ângulo baixo, θ , e a intensidade especular dos feixes reflectidos é colectada a um ângulo, θ , da superfície: sendo o ângulo de dispersão igual a 2θ (ângulo entre a direcção do feixe incidente e o reflectido) e o vector de dispersão normal à superfície. Os dados são registados em função de θ ou, equivalentemente, $Q = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta$.

Por outro lado, na reflectometria difusa ou não especular (figura 3.23(b)) o ângulo de incidência será $\theta - \omega$, e os raios-X reflectidos são colectados a um ângulo de saída de $\theta + \omega$ da superfície. Nesta situação, o vector de dispersão terá uma componente paralela à superfície [$Q = \frac{2\pi}{\lambda} \sin\theta \sin\omega$]. Medidas da intensidade em função de Q_x permitem a determinação da função de correlação lateral da rugosidade da superfície ou a rugosidade das interfaces.

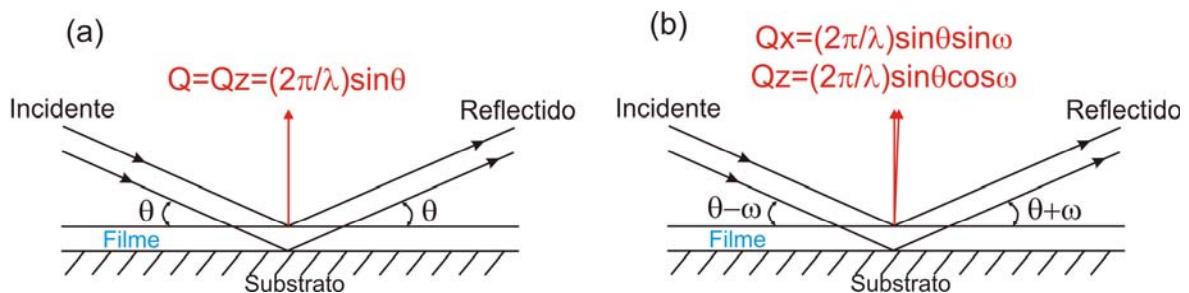


Figura 3.23 – Desenho esquemático da reflectometria de raios-X. Reflectometria (a) especular e (b) difusa ou não especular.

3.2.2.5 – Descrição experimental – *Hotbird*

Para as medidas de raios-X (difração e reflexão) foi utilizado um difractómetro de alta resolução, *Hotbird* (figura 3.24) [19], que dispõe de três configurações básicas:

- 1) de alta intensidade, com feixe directo e cristal analisador;
- 2) com geometria de duplo cristal, de alta resolução;
- 3) de triplo eixo, igualmente de elevada resolução.

Para as medidas efectuadas para a realização da presente tese, foi utilizada a geometria de duplo cristal. Nesta geometria, a radiação emitida pela fonte sofre duas difracções antes de ser detectada (a primeira no monocromador e a segunda na amostra).

Os componentes básicos do *hotbird* são:

- 1 – Gerador de raios-X:

Rigaku UltraX 18S de ânodo rotativo de cobre ou molibdénio, com uma potência máxima de 18 kW. A radiação emitida pelo ânodo é constituída por um fundo contínuo de radiação de frenagem (*Bremsstrahlung*) e por riscas características do material do ânodo, utilizando-se a risca $K_{\alpha 1}$ para as medidas;

- 2 – Cristal monocromador de Ge

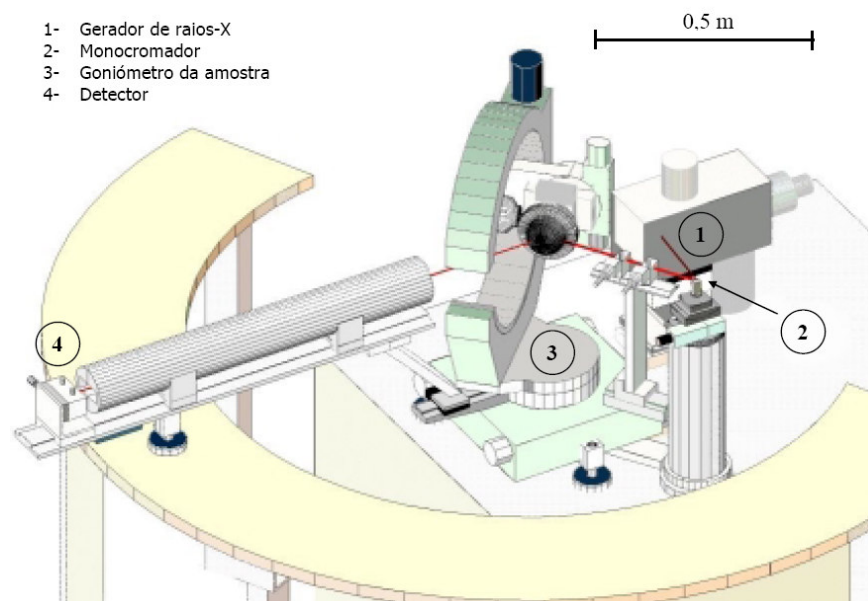


Figura 3.24 – Representação em CAD 3D do corpo principal do difractómetro *Hotbird*, utilizado para as medidas de raios-X, existente no ITN [19].

Permite seleccionar uma gama de energias muito estreita, conseguindo-se desta forma um feixe monocromático;

3 – Goniómetro Huber

Goniómetro com os eixos de rotação de alta precisão motorizados (passos de 0.001°) e uma mesa motorizada XYZ Huber 5402. Os eixos do difractómetro que controla o movimento angular (θ , ψ e ϕ) e os eixos x , y , z que posicionam a amostra, estão representados esquematicamente na figura 3.25;

4 – Detector sensível à posição (PSD – *position sensitive detector*) MBraun com $80\ \mu\text{m}$ de resolução acoplada a uma mesa XZ;

5 – Fendas colimadoras

Onde o feixe de raios-X é colimado, permitindo que este não seja muito divergente, tornando-o paralelo;

6 – Espelho parabólico Osmic

Com o espelho parabólico, é possível focar o feixe, fazendo-o paralelo.

Adicionalmente, o *Hotbird* possui uma câmara de amostras onde está acoplados um forno, que permite efectuar medidas de raios-X, *in situ*, a elevadas tempera, sendo o acesso à amostra garantido por uma janela de Be de $0.7\ \text{mm}$ de espessura e $90\ \text{mm}$ de diâmetro.

Todo o equipamento encontra-se rodeado por paredes de aço com $2\ \text{mm}$ de espessura e janelas de vidro de $24\ \text{mm}$, para garantir uma blindagem adequada.

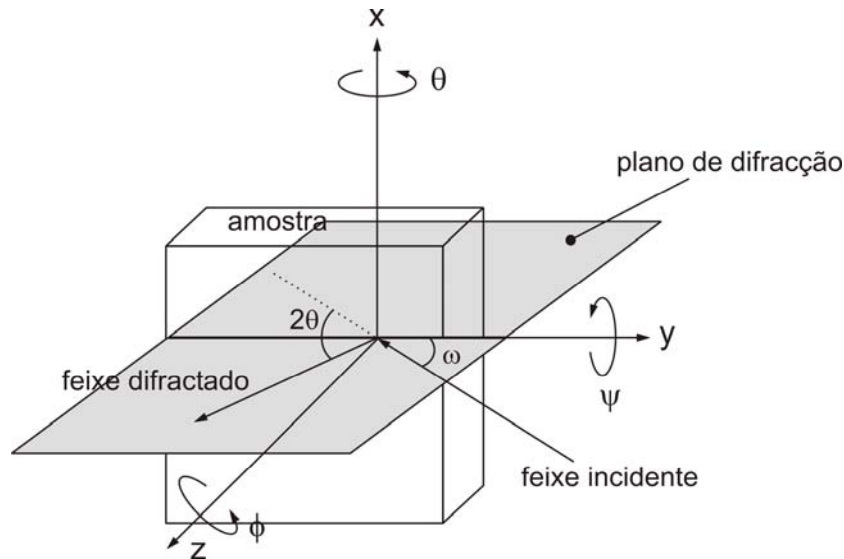


Figura 3.25 – Representação esquemática de todos os graus de liberdade da amostra no difractor *Hotbird*.

3.3 – Caracterização óptica

3.3.1 – Fotoluminescência

A caracterização por fotoluminescência é uma das técnicas mais utilizadas no estudo das propriedades ópticas dos materiais semicondutores. É especialmente importante para a identificação de defeitos e impurezas, que podem alterar e afectar o desempenho dos dispositivos optoelectrónicos.

Para que ocorra luminescência num material semicondutor, é necessário que seja transmitida energia a um certo número de portadores de carga. Quando a energia é fornecida por luz, a desexcitação radiativa dos portadores de carga dá origem à fotoluminescência (PL – *photoluminescence*).

Materiais com pouca eficiência radiativa, tais como semicondutores de hiato indirecto, tornam-se difíceis de estudar por PL. Neste caso, a emissão de impurezas e de defeitos torna-se dominante.

Sendo a PL uma técnica não destrutiva, baseada na excitação óptica, a preparação das amostras (após o crescimento) não requer muito cuidado, desde que a qualidade cristalina da amostra não seja muito baixa e a superfície das amostras crescidas contenha uma baixa densidade de defeitos.

A partir da dependência da PL com a temperatura e potência de excitação, é possível obter informação importante sobre as propriedades ópticas dos semicondutores. A

largura a meia altura dos picos de fotoluminescência pode revelar a qualidade cristalina da amostra estudada.

3.3.1.1 – Princípios básicos

Como foi referido anteriormente, a fotoluminescência caracteriza-se pela emissão espontânea de luz de um material, quando este é sujeito a uma excitação óptica externa. Quando um electrão e um buraco recombinaem, podem ocorrer dois processos: uma recombinação radiativa ou não-radiativa (figura 3.26).

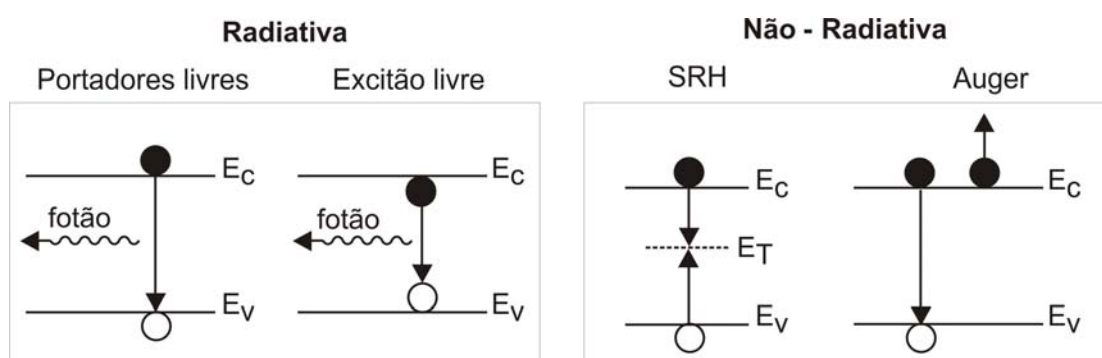


Figura 3.26 – Desenhos esquemáticos para a recombinação radiativa e não-radiativa.

No processo de recombinação radiativa, o electrão e o buraco recombinaem libertando um fóton. Este processo também pode acontecer através de estados de impurezas, em que, por exemplo, um electrão é “apanhado” num estado de impurezas, e recombina com um buraco livre na banda de valência. Na recombinação não-radiativa, verifica-se libertação de energia, sem que se verifique emissão de luz. Existem, essencialmente, dois tipos de recombinação não-radiativa: a recombinação de Shockley-Read-Hall (SRH), em que é emitido um fonão, e a recombinação de Auger, em que a energia é dada a uma terceira partícula, ou seja, a energia é dada a um electrão na banda de condução ou a um buraco na banda de valência (figura 3.26).

Em semicondutores de hiato directo, em que o mínimo da banda de condução é coincidente com o máximo da banda de valência (figura 3.27(a)), no espaço dos k , a probabilidade de recombinação radiativa é elevada e o tempo de vida radiativo é da ordem de poucos nanossegundos. Por outro lado, em semicondutores de hiato indirecto, em que o mínimo da banda de condução não está coincidente com o máximo da banda de valência (figura 3.27(b)) no espaço dos k , como o caso do Si e do Ge, tem que se ter em conta a conservação do momento, e então, verifica-se a emissão de um fonão, tornando o processo radiativo menos eficiente.

As energias envolvidas no processo são:

$$\hbar\nu = E_g - G_{\text{ex}} \quad (\text{hiato directo}) \quad (3.48)$$

$$\hbar\nu = E_g \pm \hbar\omega - G_{\text{ex}} \quad (\text{hiato indirecto}) \quad (3.49)$$

em que E_g é a energia do hiato, G_{ex} é a energia de ligação do excitão (*exciton binding energy*) e $\hbar\omega$ é a energia do fonão envolvido no processo de recombinação indirecto.

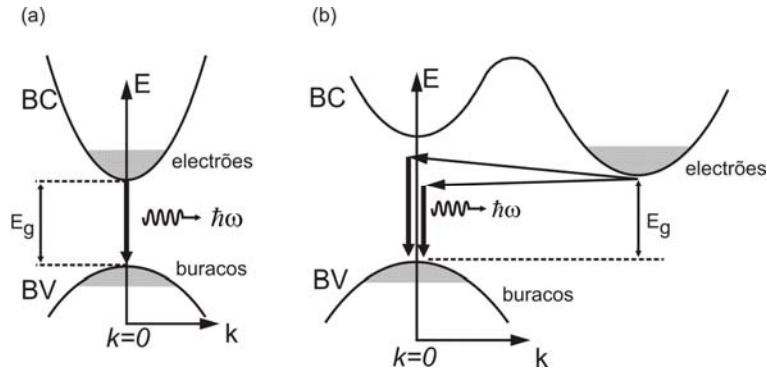


Figura 3.27 – Desenhos esquemáticos da estrutura de bandas para um semiconductor com (a) hiato directo e (b) hiato indirecto.

Na figura 3.28 mostra-se um espectro de fotoluminescência para o Ge [1], a uma temperatura de 4.2 K. No espectro é observada a emissão do fonão longitudinal acústico (LA) e a emissão do fonão óptico transversal (TO), característicos do Ge (hiato indirecto).

Desde que os diferentes processos de recombinação actuem em paralelo, o tempo de vida total é dado por:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_{\text{n-rad}}} \quad (3.50)$$

em que τ_{rad} é o tempo de vida radiativo e $\tau_{\text{n-rad}}$ é o tempo de vida não radiativo.

A eficiência da recombinação, η , é função da temperatura, e é dada por [20]:

$$\eta(T) = \frac{I(T)}{I(0)} = \frac{\omega_{\text{rad}}}{\omega_{\text{rad}} + \omega_{\text{n-rad}}(T)} \quad (3.51)$$

sendo $I(T)$ a intensidade a uma dada temperatura T , $\omega_{\text{rad}} (=1/\tau_{\text{rad}})$ a taxa radiativa (que é assumida não depender da temperatura T), e $\omega_{\text{n-rad}}(T) (=1/\tau_{\text{n-rad}})$ a taxa combinada dos diferentes processos de recombinação não-radiativos que envolvem a excitação dos centros sob estudo.

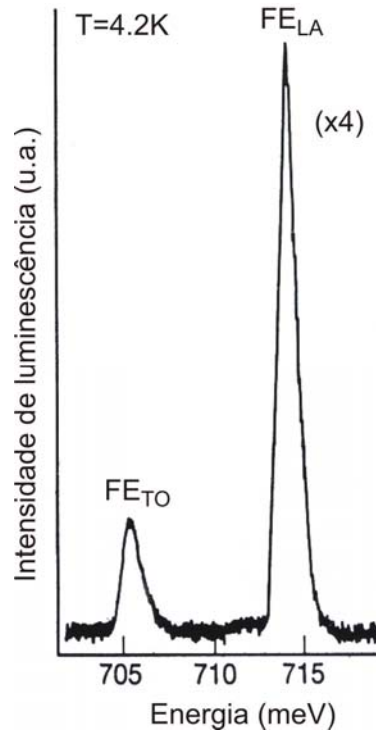


Figura 3.28 – Espectro de fotoluminescência para o Ge a 4.2K. O espectro resulta da recombinação dos excitões livres com emissão do fonão TO e o fonão LA [1].

Um excitão pode ser visto como uma quase partícula composta por um electrão e um buraco que interagem. Existem dois tipos de excitões: o excitão de Wannier-Mott e o excitão de Frenkel.

O modelo do excitão de Wannier-Mott expressa um excitão como sendo composto por um electrão na banda de condução e um buraco na banda de valência que se ligam através de uma interacção de Coulomb, sendo por isso semelhante a um átomo de hidrogénio. A extensão da função de onda do electrão e do buraco num excitão de Wannier-Mott é normalmente mais elevada do que a constante de rede. Estes excitões são estáveis a temperaturas muito baixas, onde as energias de ligação são mais elevadas do que a energia térmica. A luminescência dos excitões de Wannier-Mott é observada apenas a baixas temperaturas.

A energia do excitão Wannier-Mott é dada por:

$$\hbar\nu = E_g - G_{ex} \quad (3.52)$$

em que G_{ex} é a energia de ligação do excitão. Como o excitão Wannier-Mott pode ser interpretado como análogo ao átomo de hidrogénio, assim, a sua energia de ligação é obtida a partir desta analogia. Os níveis de energia do excitão serão então [21]

$$G_{\text{ex}}^n = \frac{\mu e^4}{8 \varepsilon^2 \hbar^2 n^2} \quad n=1,2,3, \dots \quad (3.53)$$

A energia de ligação do excitão será dada quando $n=1$. Para o excitão, são feitas as substituições, $m \rightarrow \mu$ e $\varepsilon_0 \rightarrow \varepsilon (= \varepsilon_r \varepsilon_0)$, em que μ é a massa reduzida do excitão, dada por $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$, e ε é a constante dielétrica estática do meio, o raio de Bohr do excitão vem [21]:

$$a_{\text{ex}}^n = \frac{\varepsilon \hbar^2 n^2}{\pi \mu e^2} \quad (3.54)$$

O modelo do excitão de Frenkel é utilizado para os casos em que a extensão da função de onda do electrão e buraco é muito menor do que a constante de rede, por exemplo, no caso dos cristais de moléculas orgânicas. Este excitão é caracterizado por ter uma mobilidade elevada e uma energia de ligação baixa. O excitão livre pode mover-se livremente na rede até recombinar radiativamente ou não radiativamente, ou até encontrar uma impureza ou defeito. Quando encontra uma impureza, o excitão liberta alguma da sua energia para a rede, e dependendo da impureza, forma um excitão ligado (*Bound exciton* – BE).

3.3.1.2 – Descrição experimental

A figura 3.29 mostra a disposição experimental utilizada para as medidas de fotoluminescência.

As componentes principais são:

1 – Laser de excitação

O laser utilizado para excitar as amostras foi um laser de Ar^+ da Spectra-Physics, modelo 2016. Utilizou-se a linha de 488 nm para o estudo das amostras, variando-se a potência de excitação do laser, numa gama de valores de 1 a 380 mW;

2 - Criostato de fluxo de hélio

Criostato da Oxford Instruments, no qual a temperatura da amostra pode ser variada na gama de temperaturas entre os 4K e os 300K. O criostato está ligado a um controlador de temperatura;

3 – Detector de Ge

Detector de Ge da North-Coast modelo EO-817, arrefecido com azoto líquido. Consiste num díodo PIN operando em regime inverso (-300V) associado a um pré-amplificador. A sua resposta apresenta uma razão sinal/ruído e uma sensibilidade elevadas na região espectral de 0.8 – 1.7 μm , no entanto a resposta/sensibilidade não é constante para toda a gama de comprimentos de onda;

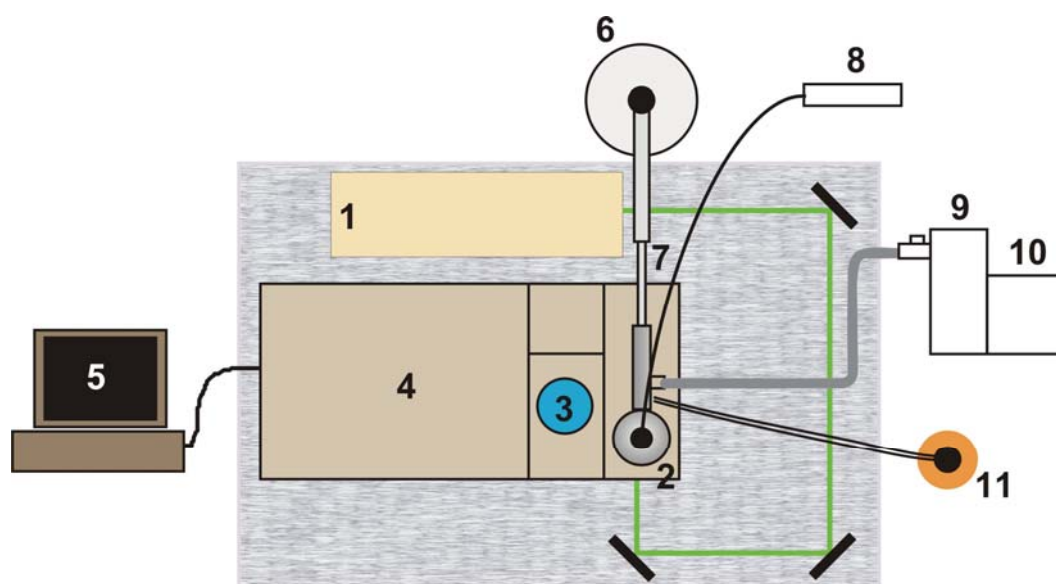


Figura 3.29 – Desenho esquemático da montagem experimental utilizada para a caracterização por fotoluminescência.

4 – Espectrómetro

Espectrómetro de transformada de Fourier Bruker IFS 66v. Resolução mínima de 0.11 cm^{-1} ;

5 – PC para aquisição de dados

O espectrómetro encontra-se ligado a um computador pessoal, que permite a recolha dos dados experimentais. Os dados são adquiridos em formato OPUS, sendo posteriormente convertidos para o formato ASCII através do programa de aquisição de dados. Após a conversão para ASCII, todos os espectros obtidos são sujeitos a um processo de correcção ao vapor de água e de correcção relativamente á resposta ao detector (anexo 1). Para a correcção dos espectros foi utilizado um programa escrito em linguagem *Matlab*;

6 – Depósito de hélio líquido. Através de uma linha de transferência e de um controlador de fluxo, é possível arrefecer a câmara da amostra, para permitir o estudo das amostras a baixas temperaturas (até à temperatura do hélio líquido – 4.2 K);

7 – Linha de transferência de hélio líquido da Oxford Instruments (LLT200);

- 8 – Controlador de temperatura da Oxford modelo ITC 4;
- 9/10 – Bomba difusora e rotativa, para evacuar o criostato;
- 11 – Garrafa de hélio gasoso.

3.4 – Referências

- [1] Tudor E. Jenkins, *Semiconductor Science – Growth and characterization techniques*, Prentice Hall, 1995
- [2] S. Franchi, G. Trevisi, L. Seravalli e P. Frigeri, *Prog. Crys. Grow.* **47** (2003) 166
- [3] J. P. Leitão, A. Fonseca, N. A. Sobolev, M. C. Carmo, N. Franco, A. D. Sequeira, T. M. Burdaev, V. A. Kurbatov, M. M. Rzaev, A. O. Pogosov, N. N. Sibeldin, V. A. Tsvetkov, H. Lichtenberger e F. Shäffler, *Mat. Sci. Semic. Proc.* **8** (2005) 35
- [4] *Molecular Beam Epitaxy – Applications to Key Materials*, Ed. Robin F. C. Farrow, Noyes Publications, 1996
- [5] G.-X. Qian, R. M. Martin e D. J. Chadi, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 7649
- [6] K. Ploog, *Microscopical structuring of solids by molecular beam epitaxy*, *Angewandte Chemie - Int. English ed.*, 27(5):593-621, 1988
- [7] Crescimento e controlo por RHEED efectuado no *Institute of Semiconductor Physics*, em Novosibirsk, Rússia
- [8] *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, Eds. J. R. Tesmer e M. Nastasi, MRS, Pittsburgg, Pennsylvania
- [9] E. Alves, *Estudo da Localização de Iões em Berílio, Silício e Arseneto de Gálio*, Tese de Doutoramento, Lisboa, 1992
- [10] D. S. Gemmell, *Rev. Mod. Phys.* **46** (1974) 129.
- [11] J. R. Tesmer e N. Nastasi, *Handbook of Modern Ion Beam Analysis* (Materials Research Society, Pittsburg, 1995), cap. 10
- [12] Wei-Kan Chu, James V. Mayer, Marc-A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, 1978
- [13] Por exemplo: E. Koppensteiner, G. Bauer, H. Kibbel e E. Kasper, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 3489
- [14] Günther Bauer, Wolfgang Richter, *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layer*, Springer, 1996
- [15] F. S. Borges, *Elementos de Cristalografia*, Fundação Calouste Gulbenkian, 1996
- [16] V. Holý, U. Pietsch, T. Baumbach, *High-Resolution X-ray Scattering from thin Films and Multilayers*, Springer, 1999

- [17] D. Keith Bower, Brian K. Tanner, *High Resolution X-Ray Diffractometry and Topography*, Taylor & Francis, 1998
- [18] J. H. Li, V. Holý, G. Bauer, J. F. Nutzel, G. Abstreiter, *Investigation of strain relaxation of $Ge_{1-x}Si_x$ epilayer on Ge(001) by high-resolution X-ray reciprocal space mapping*, Semicond. Sci. Technol. **10**, 1621-1628, 1995
- [19] N. Franco, *Estudo de Heterojunções de Si-Ge por Difracção de Raios-X*, Tese de Mestrado, 2001
- [20] M. D. Sturge, E. Cohen e K. F. Rodgers, *Phys. Rev. B* **15** (1977) 3169
- [21] *Luminescence of Solids*, editor D. R. Vij, Plenum Press, 1998

CAPÍTULO 4 – Ilhas de Ge crescidas pelo modo de Stranski-Krastanow

Introdução	83
4.1 – Heteroestruturas de Si/Ge com ilhas de Ge	83
4.1.1 – Caracterização estrutural	84
4.1.1.1 – Difracção e reflexão de raios-X	85
4.1.1.2 – Retrodispersão de Rutherford e canalização iónica (RBS/C)	91
<i>Retrodispersão de Rutherford</i>	91
<i>Canalização iónica</i>	94
4.1.1.3 – Microscopia electrónica de transmissão	96
4.1.2 – Caracterização óptica	97
4.1.2.1 – Fotoluminescência	97
<i>Tratamento por passivação</i>	99
<i>Dependência com a potência de excitação e temperatura</i>	100
4.1.3 – Efeitos da irradiação	107
4.1.3.1 – Difracção de raios-X (XRD)	107
4.1.3.2 – Fotoluminescência	108
4.1.4 – Envelhecimento da heteroestrutura	111
4.1.5 – Conclusão	113
4.2 – Ilhas de Ge embebidas numa super-rede	115
4.2.1 – Caracterização estrutural	116
4.2.1.1 – Difracção e reflexão de raios-X	116
4.2.1.2 – Retrodispersão de Rutherford e canalização iónica (RBS/C).....	119
4.2.1.3 – Microscopia electrónica de transmissão	120

4.2.2 – Caracterização óptica	122
4.2.2.1 – Fotoluminescência	122
<i>Varição com a temperatura</i>	123
4.2.3 – Efeitos da irradiação	125
<i>Difração e reflexão de raios-X</i>	125
<i>Retrodispersão de Rutherford</i>	127
<i>Fotoluminescência</i>	128
4.2.4 – Conclusão	129
4.3 – Referências	130

Introdução

Neste capítulo apresenta-se o estudo de dois conjuntos de amostras crescidas segundo o modo de Stranski-Krastanow. No primeiro conjunto foram crescidas multicamadas com um período nominal de ~ 51.1 nm (50.0 nm de Si e 8 ML de Ge), com diferentes períodos (até 10 vezes) consoante a amostra; no segundo conjunto de amostras, foram crescidas ilhas de Ge embebidas em super-redes com um período nominal de 8.2 nm (7.5 nm de Si e 0.7 nm de Ge) e com uma repetição de 20 vezes. Ao longo deste capítulo denominam-se de “multicamadas” as amostras com o período superior enquanto que as de período inferior são denominadas por “super-rede”.

O papel dos defeitos na luminescência das amostras foi estudado com base na passivação por hidrogénio e na irradiação com protões das amostras. No primeiro caso, as amostras foram sujeitas a tratamentos numa atmosfera de hidrogénio atómico por forma a que as recombinações radiativas e não radiativas envolvendo defeitos fossem bloqueadas possibilitando desta forma o aumento da luminescência das estruturas que se pretendem estudar. Relativamente à irradiação, as amostras foram sujeitas a uma irradiação com protões de 2.0 e 2.4 MeV com fluências de 2×10^{12} , 5×10^{12} , 1×10^{13} , 2×10^{13} , 5×10^{13} , 1×10^{14} e $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ de forma a aumentar a concentração de defeitos. Com este procedimento, pretende-se simular as condições reais de funcionamento destas estruturas.

Todas as amostras foram caracterizadas tanto a nível estrutural como óptico. A primeira foi efectuada com difracção e reflexão de raios-X (XRD e XRR), bem como com retrodispersão de Rutherford e canalização iónica (RBS/C). Complementarmente, medidas de microscopia electrónica de transmissão (TEM) foram efectuadas no âmbito de colaborações com outros grupos. A caracterização óptica foi feita por fotoluminescência (PL).

4.1 – Heteroestruturas de Si/Ge com ilhas de Ge

As amostras estudadas nesta secção foram crescidas na Daimler-Chrysler, em Ulm, na Alemanha [1], no âmbito de colaborações bilaterais. O crescimento foi efectuado por epitaxia de feixe molecular (MBE) com temperaturas de crescimento entre 500 °C e 700

°C. De todo o conjunto, foram estudadas em detalhe apenas duas amostras, B5295 e B5309, crescidas à temperatura de 700 °C, uma vez que a avaliação da fotoluminescência para as restantes amostras permitiu concluir a existência de uma densidade elevada de defeitos estruturais, nomeadamente deslocações.

Uma primeira camada de Si (“*buffer layer*”) de 100 nm foi depositada em cima de um substrato de Si com orientação (100). Posteriormente, foi depositada uma camada de Ge com uma espessura de 8 ML (1 ML ~ 0.1457 nm) seguida de uma camada de Si com 50 nm. Este período constituído pelas camadas de Ge e de Si foi repetido 5 ou 10 vezes (amostras B5295 e B5309, respectivamente - figura 4.1). Finalmente duas camadas de Si, com diferentes dopagens, foram depositadas no topo da multicamada de Ge e Si, cada uma com espessura de 50 nm. Estas camadas superficiais além de funcionarem como uma “capa” para as ilhas de Ge, formam uma junção n⁺p que possibilita a caracterização eléctrica das estruturas (não efectuada nesta tese).

Si, n ⁺ 10 ¹⁹ cm ⁻³	50 nm	
Si, p 10 ¹⁶ cm ⁻³	50 nm	
...		
Si, p 10 ¹⁸ cm ⁻³	50 nm	} x5 ou 10
Ge, p 10 ¹⁸ cm ⁻³	8 ML	
Si, p 10 ¹⁶ cm ⁻³	100 nm	
Si Sub (100), p (10 Wcm)	ML - <i>monolayer</i> 1 ML ~ 0.1457 nm	

Figura 4.1 – Diagrama esquemático das amostras estudadas. A estrutura em multicamada é repetida 5 ou 10 vezes consoante a amostra, B5295 e B5309, respectivamente.

Após o crescimento, as amostras foram sujeitas a passivação numa atmosfera de hidrogénio durante 30 minutos a ~ 250 °C num reactor de deposição química por vapor (CVD).

4.1.1 – Caracterização estrutural

Como foi referido, a caracterização estrutural das amostras foi feita por difracção e reflexão de raios-X (XRD e XRR) e por retrodispersão de Rutherford e canalização iónica (RBS/C). Foram igualmente obtidas imagens de microscopia electrónica de transmissão (TEM) por outros grupos.

4.1.1.1 – Difracção e reflexão de raios-X

Para a análise em difracção de raios-X (XRD) foram registados mapas do espaço recíproco (RSM – *reciprocal space maps*) para os planos cristalográficos simétrico (004) e assimétrico (115) assim como de curvas ($\omega-2\theta$), denominadas também de *rocking curves* (RC).

Na figura 4.2 estão representados os RSM segundo o plano assimétrico (115) para as amostras B5295 e B5309. Nos RSM para as duas amostras observa-se o pico de difracção relativo ao silício do substrato (Si) e vários picos de difracção com origem na estrutura em multicamadas (SL0 .. SL-11). A partir dos valores de q_z correspondentes às diferentes ordens de difracção, é possível calcular o período de repetição da multicamada, a partir da expressão [2]:

$$\Delta = 2\pi \frac{|m-n|}{|q_{z,m} - q_{z,n}|} \quad (4.1)$$

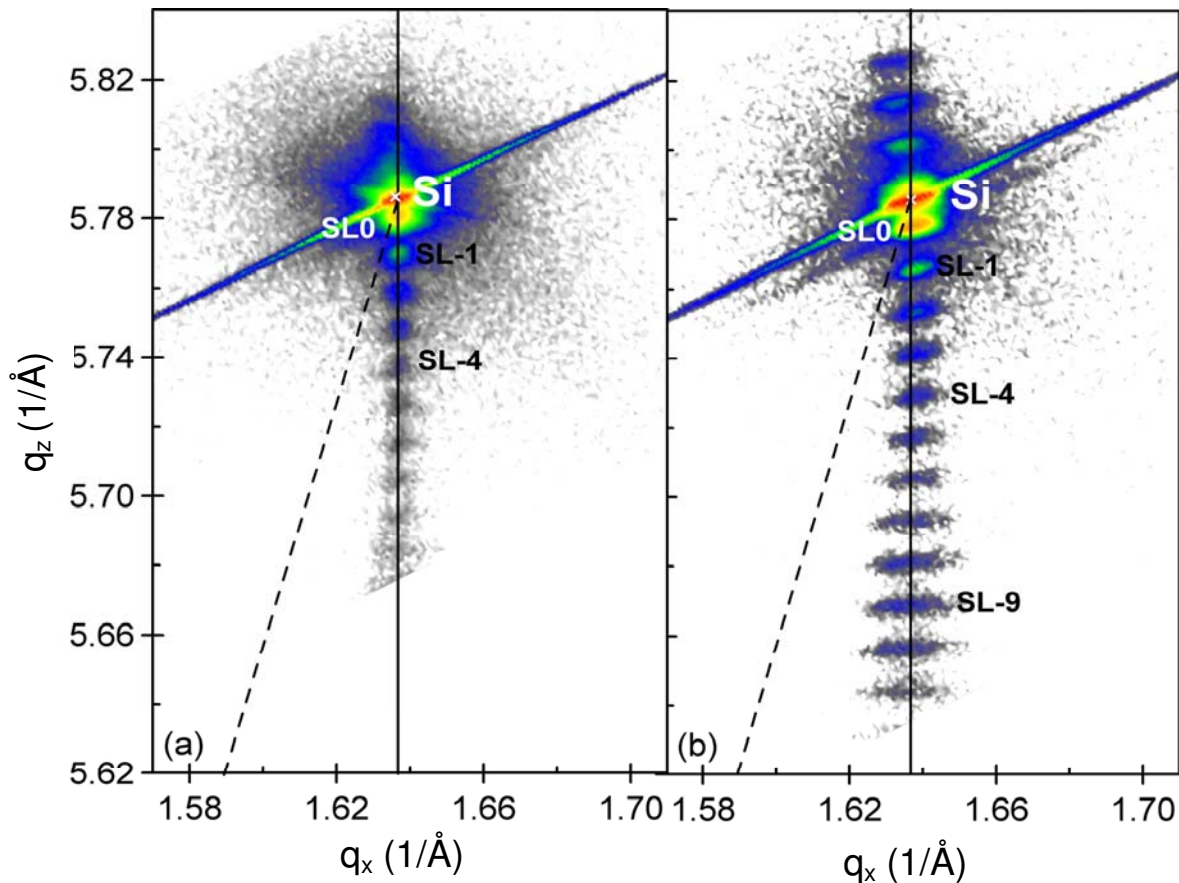


Figura 4.2 – RSM do plano assimétrico (115) para as amostras (a) B5295 e (b) B5309. A linha a tracejado representa a linha de relaxação total e a linha a cheio a de deformação total.

em que, m e n são números inteiros, e correspondem à ordem de difracção de cada pico (SL0 .. SL-11), $q_{z,m}$ e $q_{z,n}$ são os vectores de dispersão segundo z para as ordens de difracção m e n , respectivamente.

Para a amostra B5295 foi calculado um período de 57.4 ± 1 nm e para a amostra B5309 um período de 51.9 ± 0.4 nm. Tendo em conta que o período nominal das amostras é de ~ 51.1 nm, verifica-se que o período calculado para a amostra B5295 é mais elevado, enquanto que o calculado para a amostra B5309 encontra-se próximo do valor nominal. A discrepância entre o valor calculado para o período da amostra B5295 e o valor nominal deve-se essencialmente à quantidade de material depositado durante o crescimento da heteroestrutura. As alterações à estrutura nominal desta amostra são também evidentes a partir das medidas de RBS/C (secção 4.1.1.2). No cálculo do período da multicamada da amostra B5295, tem que se ter em conta que a determinação do centro dos picos de difracção (q_x, q_z), a partir dos RSM, da figura 4.2 (a) tem associada alguma incerteza, uma vez que os picos de difracção estão pouco definidos (principalmente para as ordens de difracção mais elevadas, superiores à ordem -4).

Fazendo-se uma comparação entre os RSM das duas amostras, tornam-se evidentes algumas diferenças: no RSM da amostra B5295 é observada uma elevada dispersão difusa na região próxima do pico de difracção do Si, os picos de difracção relativos às multicamadas estão pouco definidos conseguindo-se distinguir picos até à ordem -8; por outro lado, no RSM da amostra B5309 verifica-se que existe menos dispersão difusa em torno do pico de difracção do Si e os picos de difracção relativos às multicamadas encontram-se mais bem definidos, conseguindo-se distinguir picos até à ordem -11.

A partir destes resultados, pode-se relacionar a elevada dispersão difusa, na região do Si, no mapa da amostra B5295 com a presença de uma elevada concentração de defeitos na rede cristalina e à mosaicidade da multicamada [3], o que não se verifica na amostra B5309. Pode-se admitir para esta última amostra que a concentração de defeitos é menor devido ao facto de o pico de difracção do Si estar mais bem definido.

Os picos de difracção relacionados com as multicamadas (SL0..SL-8..SL-11), para as duas amostras, encontram-se segundo a linha de deformação total (linha vertical representada na figura 4.2) o que mostra que as camadas de Ge estão totalmente deformadas. Este facto deve-se à espessura reduzida das camadas de Ge (8 ML) deformadas pelas camadas de Si (de 50 nm). Este crescimento pseudomórfico do Ge e a espessura reduzida destas camadas são determinantes para não se observar directamente o pico de difracção correspondente ao Ge. No entanto, como foi referido anteriormente, é possível detectar-se a presença das camadas de Ge a partir dos picos

de difracção das multicamadas (SL0...SL-11). Se a amostra não contivesse Ge, nos RSM apenas seria observado o pico de difracção do Si.

Diferentes trabalhos têm vindo a ser apresentados sobre a difracção de raios-X (RSM) a partir das ilhas de Ge [4,5]. A difracção característica das ilhas tem sido observada e identificada entre a linha de deformação total e a linha de relaxação. No entanto, os resultados experimentais discutidos nestes trabalhos foram obtidos com o recurso à utilização da radiação de sincrotrão, que permite obter um feixe com elevada potência e brilho. Conjuntamente com a utilização da radiação de sincrotrão, têm vindo a ser utilizadas outras geometrias, como incidência rasantes (GID – *grazing incidence diffraction*) [6,7,8]. Os resultados apresentados nos diferentes trabalhos têm revelado as potencialidades deste tipo de geometrias para o estudo de ilhas de Ge em Si. No entanto estas geometrias não estão acessíveis no difractómetro (*hotbird*) que foi utilizado para as medidas de raios-X.

Apesar de não ter sido observada difracção relacionada directamente com as ilhas de Ge (nos RSM) foi registada uma curva $(\omega-2\theta)$ (ou RC), segundo o plano (115), que consiste num corte efectuado ao RSM da figura 4.2(b) (para a amostra B5309). A curva $(\omega-2\theta)$ está representada na figura 4.3 [9], na qual são identificados os picos de difracção relativos ao Si e à multicamada (SL4.. SL2.. SL0.. SL-2.. SL-6.. SL-11). Verifica-se um aumento da intensidade da curva entre os picos da multicamada SL-6 e SL-11

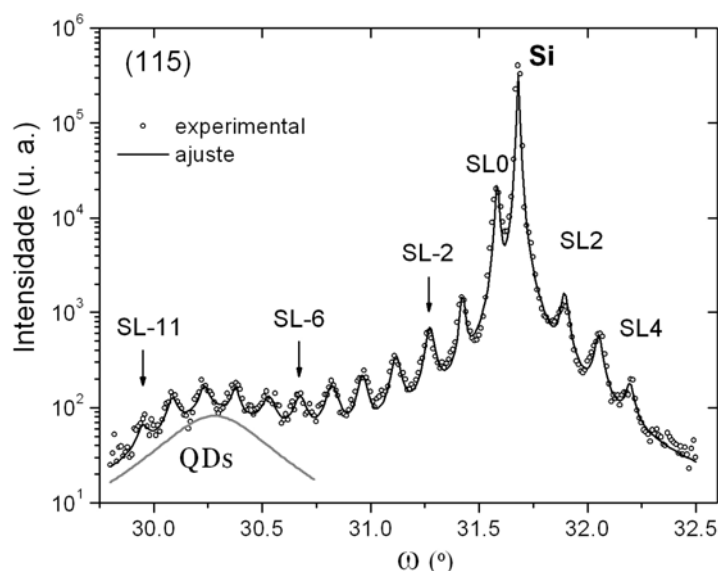


Figura 4.3 – Curva $(\omega - 2\theta)$ para a amostra B5309. A banda apresentada entre os picos de difracção SL-11 e SL-6 representa um aumento da intensidade de difracção, que pode ser interpretada devido à presença das ilhas de Ge nesta amostra.

(para menores ângulos). Esta intensidade foi ajustada com uma banda larga, que está relacionada com a presença das ilhas de Ge*. Este resultado está de acordo com resultados de outros autores [10,11,12], em que o aumento de intensidade de difracção para ângulos inferiores ao pico de difracção do Si é associada com a presença de ilhas de Ge na heteroestrutura. No entanto, tal como foi referido anteriormente, os resultados apresentados nos trabalhos anteriores foram obtidos com radiação de sincrotrão, contrariamente aos resultados apresentados na presente tese, em que foi utilizado o difractómetro *hotbird*.

Para completar as medidas de difracção de raios-X apresentadas, foram registadas curvas de reflexão de raios-X (XRR) para ângulos rasantes, com ângulos de incidência (ω) entre os 0.2 e 2º e com ângulos de saída (2θ) numa gama de 0.4 e 4º. Para as medidas de XRR foi registada a intensidade de reflectometria especular, ou seja, nas condições de geometria em que o ângulo de saída (2θ) é duas vezes o ângulo de entrada (ω) (ver capítulo 3 – figura 3.23), não tendo sido considerada a intensidade da reflectometria não especular ou difusa.

Na figura 4.4 estão representados espectros de XRR para as amostras B5295 e B5309. Verifica-se que as curvas de XRR são idênticas, no entanto a curva da amostra B5295 apresenta picos de reflexão com menor intensidade, não sendo tão bem definidos para ângulos superiores a 1.2º. Este facto, resulta da fraca intensidade do sinal reflectido quando comparado com o fundo.

Conjuntamente com as curvas experimentais apresentadas na figura 4.4, estão representados os resultados dos ajustes às curvas experimentais de reflectometria das amostras B5309 e B5295 (neste caso mostram-se duas simulações). O ajuste foi efectuado com o programa *reflectometry* [13], que permite simular as curvas de reflectometria.

Para a amostra B5295, foram efectuadas diferentes tipos de simulações: inicialmente, foi considerada a estrutura nominal da amostra (simulação 1, na figura 4.4), seguidamente, foi feita uma segunda simulação a partir dos resultados obtidos pela técnica de RBS (simulação 2 na figura 4.4). Verifica-se que a simulação considerando a estrutura nominal da amostra não descreve de forma satisfatória a curva experimental tendo sido então considerados os parâmetros resultantes das medidas de RBS. Neste caso foi possível descrever de uma forma mais satisfatória a curva experimental. Este

* Ao longo da tese as ilhas crescidas são denominadas por “ilhas de Ge”, no entanto tem que se ter presente que estas ilhas são efectivamente constituídas por Ge e alguma percentagem de Si.

resultado permite conciliar os resultados de RBS (secção 4.1.1.2) com os de reflectometria de raios-X.

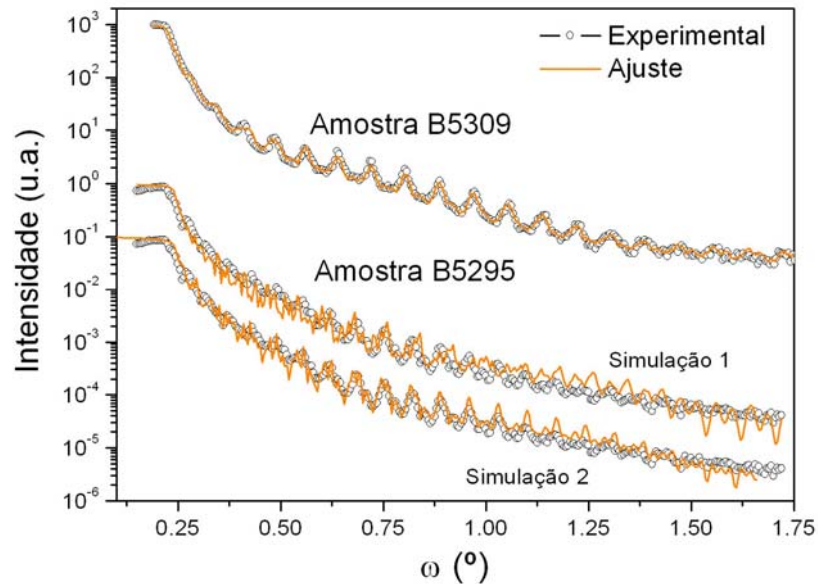


Figura 4.4 – Curvas de reflectometria para as amostras B5309 e B5295. Estão representados os ajustes finais que foram efectuados às curvas experimentais. Para a amostra B5295 apresentam-se duas simulações da curva experimental: 1) considerando a estrutura nominal da amostra; 2) considerando a estrutura da amostra obtida a partir das medidas de RBS.

Relativamente à amostra B5309, já foi possível simular a curva experimental de reflectometria a partir da estrutura nominal da amostra. Para o efeito, consideraram-se dois modelos diferentes:

- 1) um único parâmetro para descrever a espessura da camada de Si nos diferentes períodos, isto é, considerou-se que as camadas de Si em diferentes períodos têm a mesma espessura; de forma análoga, considerou-se também um único parâmetro para descrever a espessura das camadas de Ge nos diferentes períodos;
- 2) as espessuras das camadas de Si e de Ge, pertencentes à multicamada, variam livremente.

No que respeita à existência de ilhas de Ge, esta foi simulada considerando dois modelos em alternativa:

- a) através da elevada rugosidade entre as interfaces da camada de Ge e da camada de Si da multicamada;
- b) através da inclusão de uma camada de liga de SiGe entre a camada de Ge e a camada de Si.

As simulações tendo em conta o modelo 1) não permitiram descrever convenientemente a curva de reflectometria experimental, apesar de terem sido testados os dois modelos (a) e b)) para a inclusão de ilhas.

Os melhores ajustes resultam do modelo 2) no qual se deixou variar livremente a espessura de todas as camadas, e se considerou a inclusão das ilhas de Ge a partir de uma camada de mistura de SiGe (modelo b)). Na tabela 4.1 estão indicados os valores médios para as camadas pertencentes ao período (Ge, SiGe e Si). Os valores das espessuras das camadas pertencentes à multicamada apresentavam resultados próximos para as diferentes multicamadas, não tendo sido observada uma elevada discrepância entre as espessuras das diferentes camadas (com dispersão de ~5 a 10 %). A partir dos ajustes efectuados, foi estimada a estrutura da amostra (espessura das camadas, rugosidade entre as interfaces, composição das diferentes camadas). Os parâmetros de ajuste para esta amostra estão apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Resultados do ajuste efectuado á curva experimental de reflectometria para a amostra B5309. Os valores das camadas individuais, pertencentes á multicamada, encontram-se próximos dos valores médios apresentados.

	Camada	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)	x (Ge)	1-x (Si)
1	Si	52.4	1.4	0	1
1	Si	45.6	0	0	1
10x	Si	49.5	2.3	0	1
	SiGe	2.5	0.5	0.36	0.64
	Ge	1.1	0.3	1	0
1	Si	∞	1.1	0	1

Desta forma o período médio da multicamada obtido foi de 53.1 ± 2 nm verificando-se uma rugosidade mais elevada nas interfaces entre a camada de Ge e a camada de mistura de SiGe e entre a camada de mistura de SiGe e a camada de Si, pertencentes à multicamada (sendo uma rugosidade, em termos de percentagem, de 27% na primeira interface, e 20% na segunda). A rugosidade nas restantes interfaces é inferior a 5%. Esta elevada rugosidade nas interfaces da camada de mistura de SiGe pode estar relacionada com a inclusão da camada de liga e consequente presença das ilhas de Ge.

4.1.1.2 – Retrodispersão de Rutherford e canalização iónica (RBS/C)

Para a análise RBS/C foram registados espectros de RBS para as amostras B5309 e B5295, segundo direcções aleatórias (“*random*”) e segundo as direcções cristalográficas principais ($\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$). Para o estudo do alinhamento cristalino dos átomos de Ge com a matriz de Si, foram efectuados varrimentos angulares em torno da direcção cristalográfica $\langle 111 \rangle$.

A partir dos espectros de RBS alinhados é possível estudar a qualidade cristalina das amostras. A razão entre as contagens do espectro alinhado e do espectro segundo a direcção aleatória, isto é, o rendimento mínimo (χ_{\min}), é um indicativo da qualidade cristalina de um cristal. Quanto mais baixo for o χ_{\min} , menor número de partículas são retrodispersas segundo a direcção alinhada, logo, mais organizados estão os átomos na rede cristalina, e desta forma, melhor será a qualidade cristalina da amostra. Esta quantidade é por isso uma boa forma de caracterizar defeitos e de localizar impurezas na rede cristalina [14].

Retrodispersão de Rutherford

Na figura 4.5 estão representados espectros de RBS, segundo direcções aleatórias, para a amostra B5309, para diferentes ângulos de inclinação (45, 55 e 65°). Nos espectros verifica-se que o sinal do Ge, referente à multicamada, tem início para canais diferentes, consoante o ângulo de inclinação: nos canais 295, 289 e 276 para os ângulos de inclinação 45, 55 e 65°, respectivamente. Este desvio do sinal de Ge deve-se ao facto do Ge não se encontrar à superfície da amostra, mas a partir de uma determinada profundidade (~150 nm pela estrutura nominal da amostra). Quando o feixe penetra na amostra, quanto maior for a inclinação, maior será o percurso que o feixe tem que percorrer dentro da amostra antes de encontrar o Ge, o que resulta no deslocamento do sinal do Ge para menores energias.

Nos espectros de RBS da figura 4.5 é observada uma zona de sobreposição do sinal do Si com o sinal referente às camadas mais profundas de Ge, que resulta num aumento da intensidade de retrodispersão. Esta sobreposição varia consoante o ângulo de inclinação pela mesma razão da variação do início do sinal do Ge discutida anteriormente. No que respeita ao início do sinal do Si, e pelo facto de termos Si à superfície, ele ocorrerá sempre no mesmo canal, independentemente da inclinação da amostra. Desta forma, para um ângulo de inclinação maior verifica-se uma maior

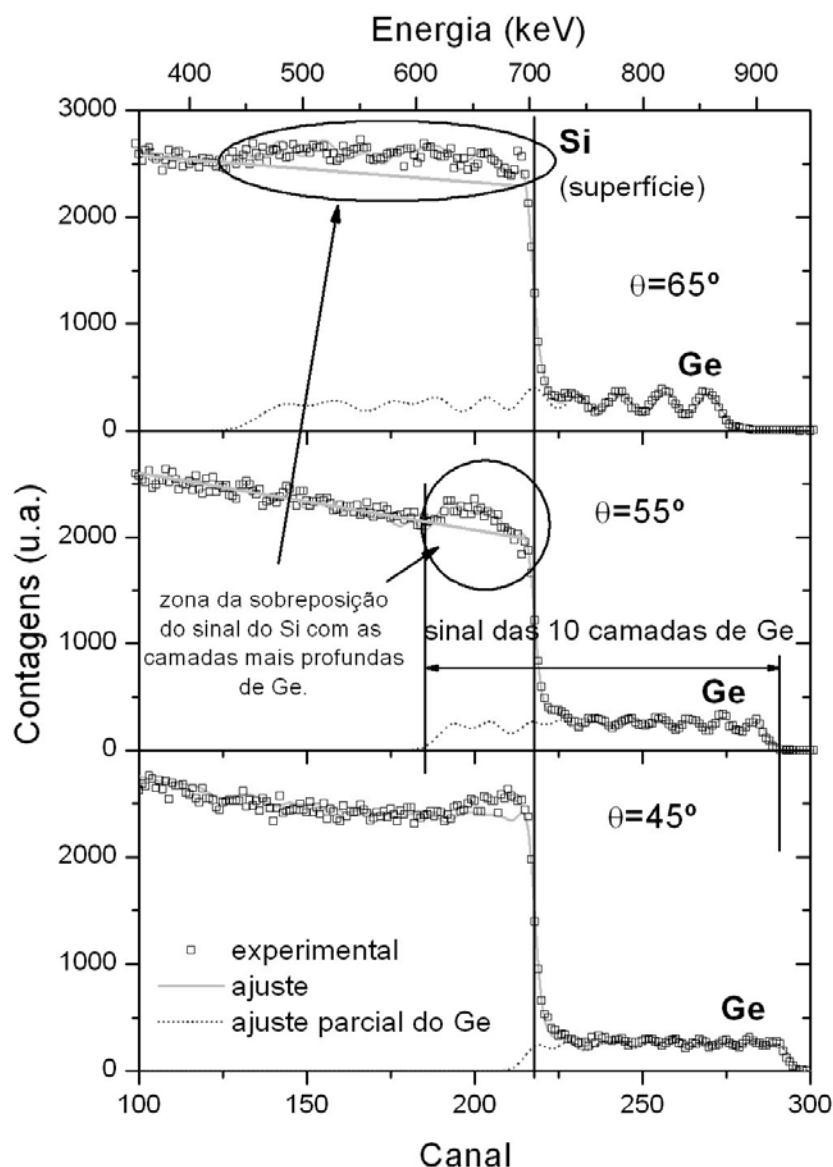


Figura 4.5 – Espectros de RBS a diferentes ângulos de inclinação (45, 55 e 65°) para a amostra B5309. Nos espectros é apresentado o ajuste efectuado à curva (linha cinzenta), assim como o ajuste parcial das camadas de Ge (linha pontuada).

sobreposição do sinal do Ge com o do Si. Observa-se que para o ângulo de inclinação mais baixo (45°), quase não se observa sobreposição entre o sinal do Si e do Ge, no entanto torna-se mais difícil resolver as diferentes camadas de Ge.

Os espectros de RBS foram simulados com o programa IBA DataFurnace NDF v7.8c [15]. Nos espectros da figura 4.5 estão apresentados o ajuste parcial do Ge e o ajuste total dos espectros de RBS. Foi incluída na simulação a presença de ilhas de Ge cilíndricas (única forma geométrica permitida até ao momento pelo programa) com as seguintes dimensões: 80 nm de raio e 18 nm de altura. Estas dimensões foram determinadas tendo em conta as dimensões obtidas por TEM, apresentadas mais à

frente (figura 4.8). A partir do ajuste efectuado foi possível determinar experimentalmente a estrutura da amostra, tendo sido prevista a existência de ilhas de Ge. Os resultados obtidos, após a simulação com inclusão de ilhas, na amostra B5309, são apresentados na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Resultados obtidos após terem sido efectuados os ajustes às curvas experimentais de RBS. ¹ Multicamada; * sem contar com a primeira camada de Ge.

Amostra	SiO ₂ superficial (nm)	Capa de Si (nm)	MC ¹ Si (nm)	MC ¹ Ge (nm)
B5295	3	---	57(4)	1.2(1)*
B5309	2	190	50(3)	1.1(1)

Os espectros de RBS para a amostra B5295, a dois ângulos de inclinação diferentes (55 e 75°), estão representados na figura 4.6. Nesta figura verifica-se que o sinal do Ge, para os dois ângulos de inclinação, tem início para o mesmo canal, 319 (contrariamente ao que foi observado para a amostra B5309). Este resultado mostra imediatamente que o Ge se encontra à superfície da amostra, não se observando qualquer camada de Si superficial como seria esperado a partir da estrutura nominal da amostra. O desenho esquemático representado ao lado do gráfico, pretende demonstrar que para os dois ângulos de inclinação, o sinal retrodisperso à superfície aparece no mesmo canal, enquanto que em profundidade, os sinais apresentam um desvio, $x_1 \neq x_2$ (no esquema, d representa a espessura real da camada, x_1 e x_2 representam a distância percorrida pelo

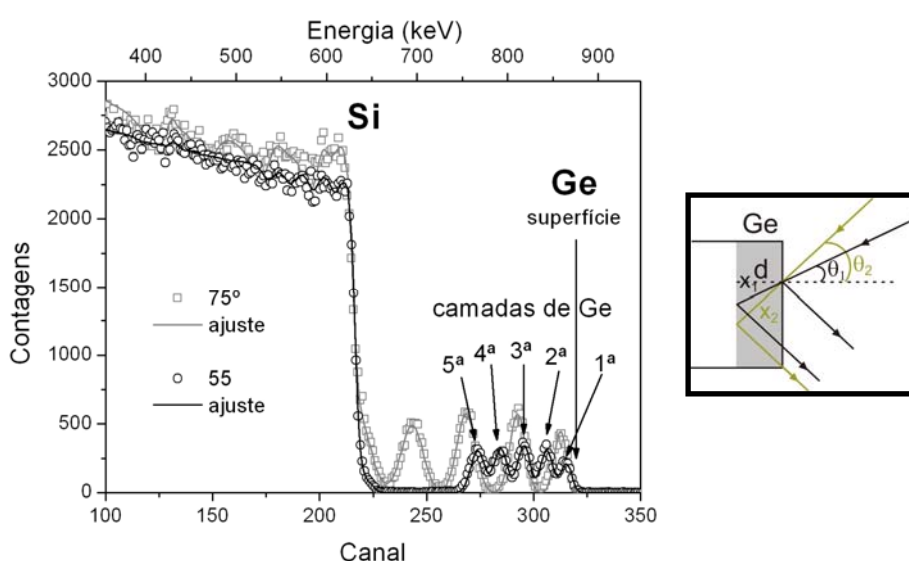


Figura 4.6 – Espectro de RBS, a dois ângulos de inclinação, para a amostra B5295. O desenho esquemático pretende mostrar que o Ge encontra-se à superfície da amostra.

feixe, antes e após este ser retrodisperso). Da mesma forma que para a amostra B5309 (figura 4.5), nos espectros da figura 4.6, verifica-se que para uma inclinação de 75°, o sinal da camada de Ge mais profunda (5ª camada) encontra-se sobreposto com o sinal do Si, enquanto que para uma inclinação de 55°, conseguem-se resolver as 5 multicamadas de Ge.

Os espectros da figura 4.6 foram sujeitos a um processo de ajuste, tal como os espectros da amostra B5309. Os resultados experimentais obtidos estão apresentados na tabela 4.2 e são comparados com os resultados das simulações da amostra B5309. Nas simulações da amostra B5295 não foi tida em conta a presença das ilhas.

A partir de ambos os ajustes, verifica-se que tanto a amostra B5309 como a B5295 apresentam uma camada de óxido de silício (SiO₂) à superfície, com espessuras de 3 e 2 nm, respectivamente, resultante do contacto das amostras com a atmosfera. Adicionalmente, o ajuste para a amostra B5295 mostrou que a camada de Ge mais superficial contém uma mistura significativa com Si correspondendo esta camada uma liga de Si_{0.55}Ge_{0.45} com uma espessura de ~1.6 nm.

Para a amostra B5309, verifica-se a existência de uma camada de Si à superfície, no entanto com uma espessura superior (~190 nm), quando comparada com a espessura nominal (150 nm). A partir das espessuras do Si e do Ge pertencentes à multicamada, é possível calcular um período de 58.2 ± 0.4 nm para a amostra B5295 (não contando com a camada de mistura superficial) e de 51.1 ± 0.3 nm para a amostra B5309. Estes resultados encontram-se próximos dos determinados a partir das medidas de XRD (dos RSM e das curvas de XRR).

Canalização iónica

De forma a serem estudadas as tensões entre as diferentes camadas da heteroestrutura, e verificar a qualidade cristalina, foram efectuados varrimentos angulares em torno do eixo cristalográfico <111> ao longo do plano (110). As curvas de canalização foram obtidas integrando as contagens nas zonas correspondentes aos picos de retrodispersão de Ge (indicadas nas figuras 4.5 e 4.6, para as amostras B5309 e B5295, respectivamente) e do Si do substrato (entre os canais 129 e 139), tanto na figura 4.5 como na 4.6.

Na figura 4.7(a) estão representadas as curvas angulares para a amostra B5295 e na figura 4.7(b) as curvas para a amostra B5309. Verifica-se que para a amostra B5295 a curva angular relativa à camada mais superficial de Ge (indicada como 1ª camada)

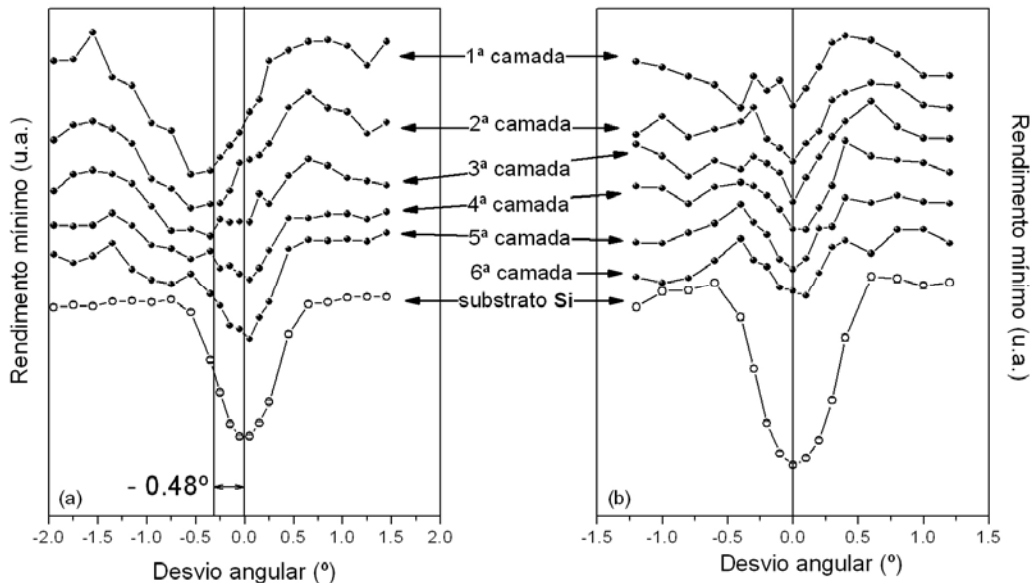


Figura 4.7 – Varrimentos angulares para as camadas de Ge (da multicamada) e do Si do substrato para as amostras (a) B5295 e (b) B5309, para o eixo cristalográfico $\langle 111 \rangle$. As curvas encontram-se verticalmente deslocadas, para melhor se perceber o efeito do desvio angular.

apresenta um desvio angular de $\sim 0.48^\circ$, relativamente à curva angular do Si do substrato, indicando uma tensão na camada mais superficial de Ge. A partir deste desvio angular ($\Delta\theta$) é possível calcular o valor da tensão tetragonal, ε_t [16], a que o filme de Ge se encontra sujeito:

$$\varepsilon_t = \varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel} = \frac{\Delta\theta}{\sin\theta\cos\theta} \quad (4.2)$$

em que θ é o ângulo de inclinação do cristal relativamente ao feixe incidente. Para a amostra B5295 o ângulo θ do eixo $\langle 111 \rangle$ é de 54.8° , e como o desvio angular é de $\sim 0.48^\circ$, a tensão tetragonal calculada foi de [17]:

$$\varepsilon_t = (1.78 \pm 0.19)\% \quad (4.3)$$

Um desvio do rendimento mínimo da curva de Ge relativamente à curva do Si do substrato, para o lado negativo, indica que a distorção na primeira camada de Ge é compressiva [18]. Este comportamento pode ser observado com melhor detalhe na figura 4.8 [17]. Tal como discutido no capítulo 3, quando o crescimento de uma camada de liga ocorre pseudomorficamente com a camada de Si subjacente, existe uma distorção segundo a direcção de crescimento como consequência da compressão sofrida pela camada depositada. Uma vez que a direcção segundo a qual foram efectuados os varrimentos angulares é $\langle 111 \rangle$, o feixe incidente é sensível a esta distorção.

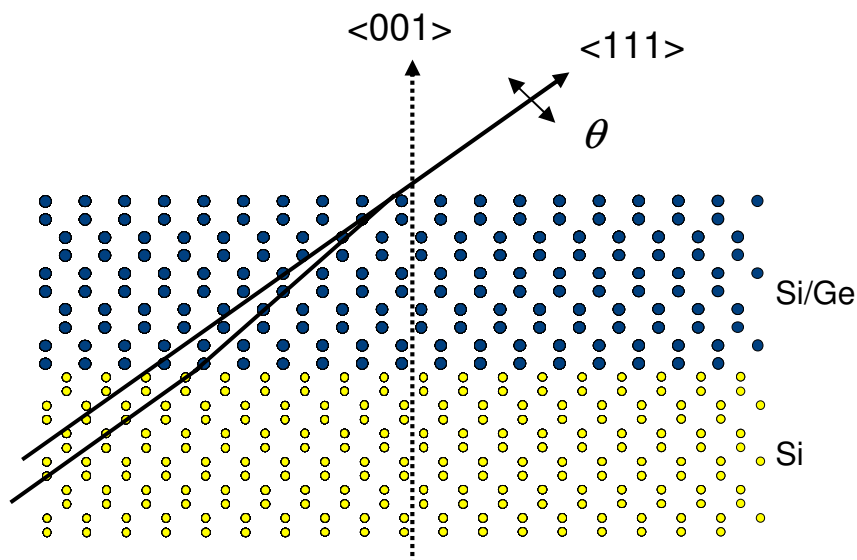


Figura 4.8 – Diagrama atômico da estrutura da amostra a evidenciar o fenômeno de descanalização devido ao desajuste dos átomos de Ge. Estão indicadas as direcções principais $\langle 001 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$. O ângulo θ foi variado nos varrimentos angulares.

Este comportamento pode relacionar-se com o facto da primeira camada de Ge estar misturada com o Si, e encontrar-se à superfície.

Por outro lado, como se verifica na figura 4.7(b), para a amostra B5309, não é observado qualquer desvio das curvas angulares do Ge em relação à curva do Si do substrato, encontrando-se todas as curvas verticalmente alinhadas. Este alinhamento vertical mostra que existe uma coerência entre as camada de Ge e o Si do substrato ao longo do eixo $\langle 111 \rangle$.

4.1.1.3 – Microscopia electrónica de transmissão

A partir da caracterização da amostra B5309 por microscopia electrónica de transmissão (TEM) foi possível determinar o tamanho das ilhas de Ge, e utilizar as dimensões obtidas como parâmetros de entrada para os ajustes efectuados, tanto para a retrodispersão de Rutherford, como para as curvas de XRR. (As imagens de TEM foram gentilmente cedidas pelo Prof. Dr. Florian Banhart, Universidade de Ulm)

Na figura 4.9 são apresentadas duas imagens de TEM da heteroestrutura B5309. A imagem representada na figura 4.9(b) é uma ampliação na zona das ilhas, onde se pode distinguir as ilhas de Ge, a camada quântica bi-dimensional – 2D (*wetting layer* – WL) e a camada intermédia de Si. Nestas imagens pode-se verificar que as ilhas de Ge estão verticalmente alinhadas e bem definidas, sendo possível determinar o seu diâmetro

médio de ~ 200 nm e uma altura média de 17.7 nm. A camada quântica está bem definida e pode ser identificada na imagem. O período da heteroestrutura em multicamada é de 54.8 nm. Na mesma figura 4.9 (b) está representada a camada com ilhas de Ge que foi utilizada como parâmetro de entrada para as simulações da camada de mistura de SiGe das curvas de XRR.

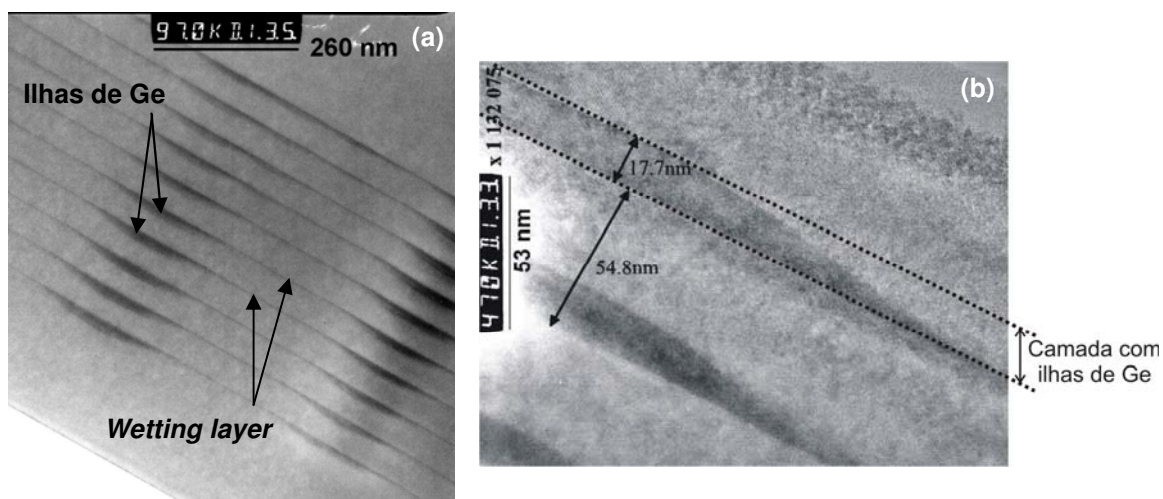


Figura 4.9 – Imagens de TEM para a amostra B5309. (a) alinhamento vertical das ilhas de Ge; (b) ampliação das ilhas de Ge para mostrar as suas dimensões (imagens gentilmente cedidas pelo Prof. Dr. Florian Banhart, Universidade de Ulm).

A partir das imagens de TEM pode-se considerar que as ilhas de Ge pertencem a uma camada constituída por Ge e Si, verificando-se que as ilhas ocupam $<50\%$ da camada considerada. Este resultado pode ser directamente comparado com os resultados de XRR, no qual as ilhas de Ge foram simuladas a partir de uma camada de liga constituída por 36% de Ge e 64% de Si.

Face à forma perceptível nas imagens de TEM e às dimensões elevadas que as ilhas apresentam, é de supor que estas tenham a forma de cúpulas.

4.1.2 – Caracterização óptica

4.1.2.1 – Fotoluminescência

Para a análise em fotoluminescência (PL) foram registados espectros das amostras B5295 e B5309, tendo sido feita uma variação com a temperatura de medida e com a potência de excitação.

Na figura 4.10 estão representados espectros de PL para as amostras B5309 (4.10(a)) e B5295 (4.10(b)), tal como crescidas (*as grown*). Nos espectros de PL representados, podem distinguir-se, essencialmente, três regiões: para energias superiores a 1.06 eV; para energias na gama 0.95 – 1.06 eV e, finalmente, na gama de energias 0.78 – 0.93 eV.

Para as duas amostras, as emissões que se observam na região de energias superiores a 1.06 eV (1.098 e 1.093 eV) correspondem a réplicas envolvendo o fonão óptico transversal (TO) do excitão livre (1.097 [19]) e do excitão ligado ao boro (1.093 eV [19]), respectivamente, que se deve ao facto das amostras crescidas terem sido dopadas durante o crescimento (figura 4.1).

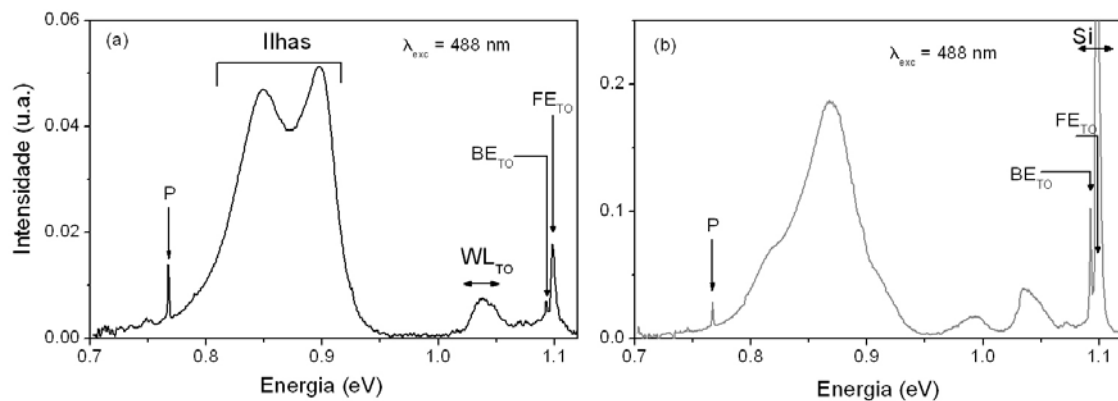


Figura 4.10 – Espectros de luminescência das amostras tal como crescidas (a) B5309 e (b) B5295. Os espectros foram registados a uma temperatura de aproximadamente 15 K e para uma potência de excitação de ~36 mW. Como fonte de excitação foi utilizada a linha de 488 nm do laser de Ar⁺.

Na gama de energias de 0.95 – 1.06 eV, observa-se para a amostra B5309 (figura 4.10(a)) uma banda centrada a 1.038 eV que corresponde à transição envolvendo o fonão TO, com origem na camada quântica 2D (WL) [20,21]. A correspondente banda não envolvendo fonões apresenta uma intensidade relativa muito baixa e surge sobreposta às linhas estreitas relacionadas com o excitões livre e ligado ao boro. Na amostra B5295, observam-se duas bandas centradas a 1.038 eV e a ~0.99 eV, correspondendo a transições de zero fonões (NP) e envolvendo um fonão TO, respectivamente. As intensidades relativas das duas bandas observadas para a amostra B5295 são ligeiramente superiores às intensidades das bandas registadas para a amostra B5309.

Na gama de energias de 0.78 – 0.93 eV são observadas diferenças entre a emissão das duas amostras. Nesta gama de energias surge normalmente a recombinação

radiativa de excitações localizados nas ilhas de Ge [22]. Na amostra B5295 (figura 4.10(b)) verifica-se que a emissão é muito larga, com uma componente centrada a 0.868 eV, sendo difícil a desconvolução da banda, apresentando múltiplas soluções possíveis de ajuste. Por outro lado, na amostra B5309, a emissão apresenta evidência para a existência de, pelo menos, duas componentes centradas a ~0.85 eV e ~0.90 eV.

Além das três zonas do espectro de PL descritas, é observada uma linha a 0.767 eV que se deve a um defeito de radiação [14], que pode ter sido introduzido durante o processo de crescimento das amostras.

Tratamento por passivação

De forma a bloquear o maior número possível de processos de recombinação radiativa e não radiativa envolvendo defeitos, as duas amostras foram sujeitas a um processo de passivação numa atmosfera de hidrogénio. Estes defeitos apresentam uma elevada capacidade de capturar portadores de carga ou excitações, contribuindo assim para a diminuição das respectivas populações.

Para a amostra B5295 (figura 4.11(a)) não foi observada qualquer alteração significativa na forma do espectro de PL, além do aumento da intensidade de todo o espectro, nomeadamente na gama das energias 0.78 – 0.93 eV. Por este facto, as diferentes bandas observadas nesta região não podem ser relacionadas com defeitos.

Relativamente à amostra B5309 (figura 4.11(b)), verificou-se que a passivação resultou num aumento da intensidade de todo o espectro de PL, em especial na gama de energias 0.78-0.93 eV. A comparação dos espectros na figura 4.11 mostra que o número

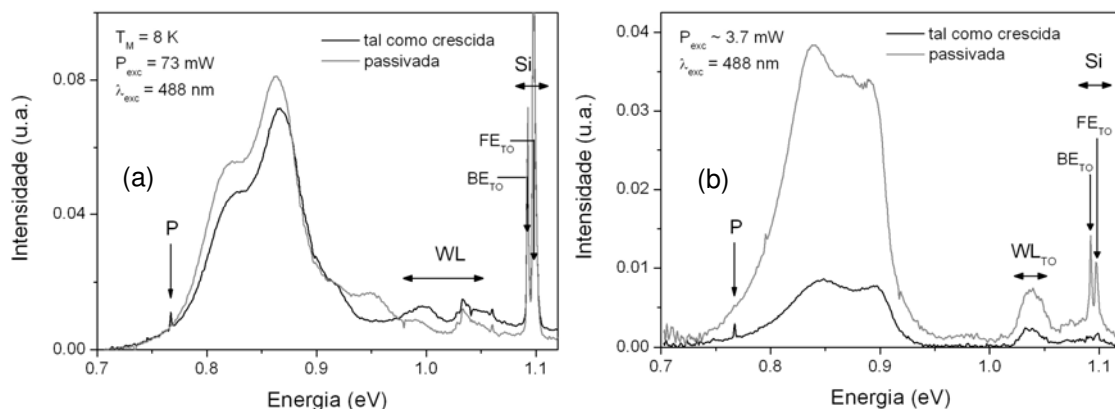


Figura 4.11 – Comparação entre os espectros de PL da amostra tal como crescida e passivada das amostras (a) B5295 e (b) B5309. Os espectros da amostra B5309 tal como crescida e passivada foram tirados a 13.5 K e 10 K, respectivamente.

de componentes nesta emissão larga é superior a duas como o espectro da amostra tal como crescida, parecia sugerir.

Para as duas amostras observa-se um aumento da intensidade relativa para as emissões registadas em cada caso na gama de energias 0.78 – 0.93 eV. Este comportamento é o esperado no caso da emissão ter origem nas ilhas de Ge. Por outro lado, vários autores têm mostrado na literatura que a emissão relacionada com ilhas de Ge surge normalmente para energias inferiores a 0.95 eV. Face a estas evidências a emissão observada na referida gama de energias é atribuída à recombinação de excitões localizados em ilhas de Ge em ambas as amostras. No entanto, observam-se claras diferenças nesta emissão entre as duas amostras. Enquanto que para a amostra B5309 se obtém uma forma típica para a emissão com origem nas ilhas, a qual deixa prever a existência de transições de zero fonões (NP) e transições envolvendo fonões (nomeadamente, TO), para a amostra B5295 a forma da emissão sugere um número grande de componentes não permitindo uma clara interpretação do espectro. A razão para esta diferença pode residir na presença de ilhas com diferentes tamanhos na amostra B5295. As imagens de TEM apresentadas anteriormente para a amostra B5309 mostram que as ilhas presentes na amostra apresentam uma razoável uniformidade. A ausência de imagens análogas para a amostra B5295 não permitem confirmar a não uniformidade do tamanho das ilhas.

Apesar de as duas amostras apresentarem estruturas muito próximas, a complexidade inerente ao processo de crescimento pode facilmente levar a diferenças significativas entre amostras de uma mesma série. Face às diferenças de emissão entre as duas amostras e à dificuldade em identificar as várias componentes presentes na emissão da amostra B5295, optou-se por não estudar mais esta amostra do ponto de vista de fotoluminescência.

Dependências com a potência de excitação e temperatura

A variação com a potência de excitação da intensidade de PL para a amostra B5309 tal como crescida está representada na figura 4.12. Observa-se que a componente para maiores energias desaparece mais rapidamente com a diminuição da potência de excitação do que a componente para menores energias. É ainda observado um pequeno deslocamento (de aproximadamente 20 meV) de toda a emissão para maiores energias com o aumento da potência de excitação. Este comportamento é característico das transições do tipo II [23].

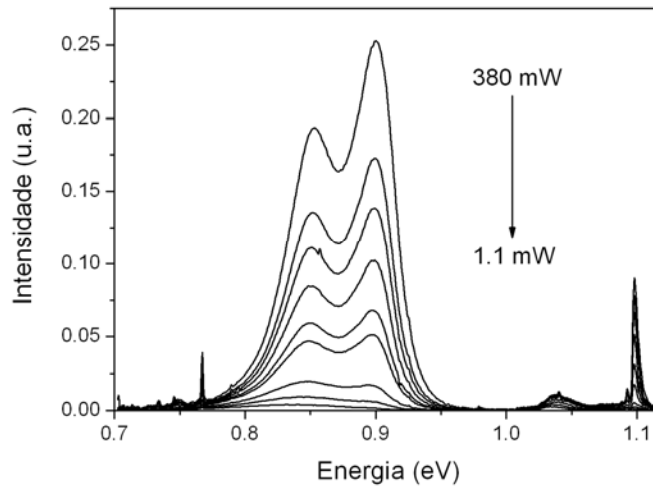


Figura 4.12 – Variação da intensidade de PL com a potência de excitação para a amostra B5309 tal como crescida, a uma temperatura de 13.5 K. O comprimento de onda de excitação utilizado foi de 488 nm do laser Ar⁺.

As dependências com a temperatura de medição da intensidade de PL para a amostra B5309, tal como crescida e passivada, estão apresentadas na figura 4.13. Verifica-se um aumento de intensidade de PL da emissão relacionada com as ilhas de Ge até uma temperatura de ~30 K, a partir da qual diminui até se extinguir a ~120 K. Verifica-se, igualmente, que as componentes para menores energias se extinguem para temperaturas inferiores às observadas para as componentes situadas para maiores energias.

Para a interpretação dos espectros para as diferentes temperaturas foram efectuados ajustes com curvas Gaussianas:

$$I = \frac{A}{w \left(\frac{\pi}{2} \right)^{1/2}} e^{-2 \frac{(x-x_c)^2}{w^2}} \quad (4.4)$$

em que A é a área da curva, w é a largura a meia altura da curva, e x_c é o centro da curva. Foi escolhida a curva Gaussiana por ser a que melhor descreve a dispersão de tamanhos das ilhas.

Como referido anteriormente, após passivação com hidrogénio, a emissão relacionada com as ilhas de Ge evidenciou a existência de mais de duas componentes (figura 4.13(b)). Com base nesta evidência, foi feito um estudo exaustivo, da dependência com a temperatura da intensidade de PL, para a amostra tal como crescida e após a passivação.

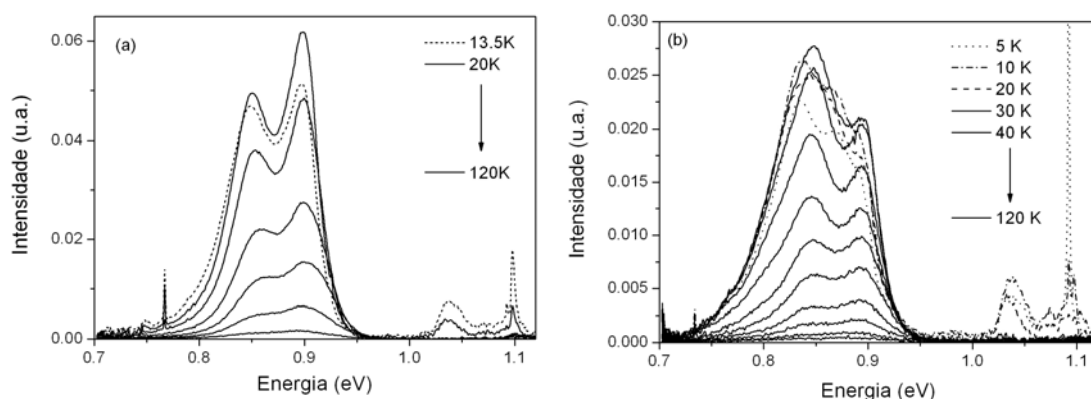


Figura 4.13 – Variação com a temperatura da emissão de PL para a amostra B5309 (a) tal como crescida, excitada com uma potência de excitação de ~ 36 mW e (b) passivada, excitada com uma potência de excitação de 1.8 mW. Foi utilizada a linha 488 nm para a excitação.

O tipo de ajuste mais evidente, tendo em conta o espectro de PL para amostra tal como crescida (figura 4.13(a)), seria ajustar a curva experimental (gama de energia 0.78 – 0.93 eV) com um par de componentes associadas à transição não-fonão (*no-phonon* – NP) e à sua réplica TO. No entanto, a partir do espectro da amostra passivada, verificou-se que tal modelo não descrevia a emissão de PL experimental, sendo evidente de pelo menos a existência de mais uma componente. Assim, foram testados diferentes modelos nos quais foi variado o número de componentes. Na figura 4.14 está representado o tipo de ajuste que foi efectuado às curvas de PL, para a amostra tal como crescida (a) e passivada (b), assim como a identificação das bandas associadas a cada transição: as bandas associadas a defeitos (D e E) e os dois pares de componentes associadas com dois tipos de transições nas ilhas, A e B, sendo que cada par corresponde a uma transição NP e à sua réplica do fonão TO ($A_{NP} - A_{TO}$ e $B_{NP} - B_{TO}$) [22].

Este modelo de ajuste foi aplicado tanto à amostra tal como crescida, como passivada, e para todas as temperaturas entre 5 e 100 K (para temperaturas superiores, a intensidade de PL era fraca, não tendo sido possível efectuar o ajuste).

Os resultados obtidos após o ajuste das seis Gaussianas aos espectros experimentais, para a amostra passivada estão apresentados na figura 4.15. No gráfico da figura 4.15(a) é feita uma comparação das energias das componentes $A_{NP} - A_{TO}$ e $B_{NP} - A_{TO}$, com a energia de hiato do Si, para a gama de temperaturas estudada; em (b) é apresentada a separação de energias $h\nu_{NP} - h\nu_{TO}$, com a temperatura; finalmente em (c) é representada a razão das intensidades das duas componentes, TO e NP, do par de bandas A.

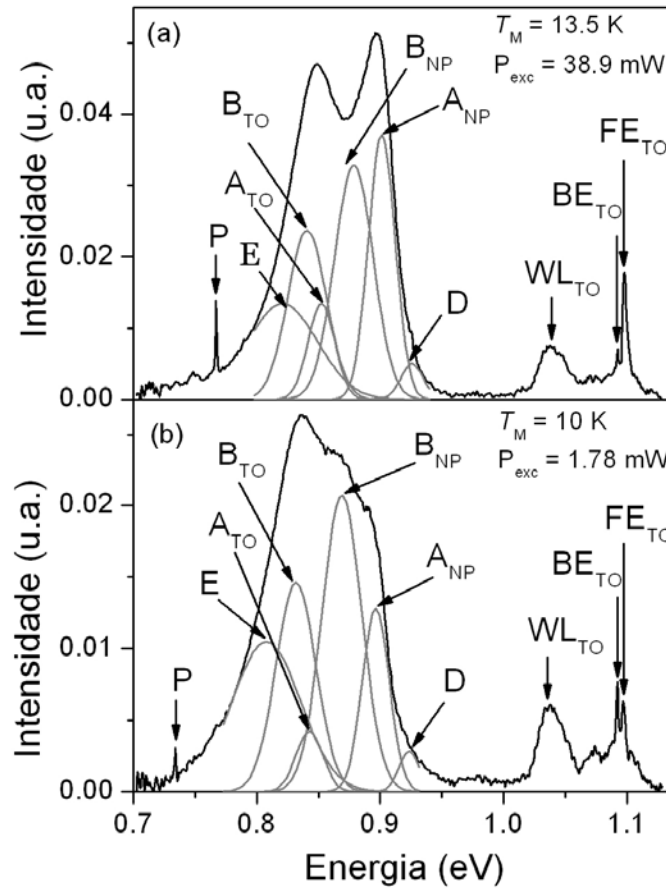


Figura 4.14 – Ajustes efectuados aos espectros para a amostra B5309 (a) tal como crescida e (b) passivada. Os espectros foram obtidos para um comprimento de onda de excitação de 488 nm. A potência de excitação utilizada e a temperatura de medida estão apresentados nos gráficos.

Pela figura 4.15(b) verifica-se que com o aumento da temperatura, a separação de energias, $h\nu_{NP} - h\nu_{TO}$, primeiro diminui, provavelmente devido a uma maior penetração da função de onda do electrão na ilha, o que leva a que as vibrações da rede comecem a envolver mais átomos de Ge do que de Si. No entanto, para temperaturas superiores a 60 K verifica-se que a separação das energias começa a aumentar novamente.

Verifica-se que a razão das intensidades, $\frac{I(TO)}{I(NP)}$ (figura 4.15(c)) aumenta com a temperatura de acordo com modelos conhecidos [24], em que se verifica que a intensidade se redistribui a favor da réplica de fonões.

A densidade de estados nas ilhas é modelada por um estado excitado discreto e um contínuo de estados, tal como é mostrado na figura 4.16. Esta interpretação encontra-se em aproximação razoável com espectros de estados excitados calculados em [25].

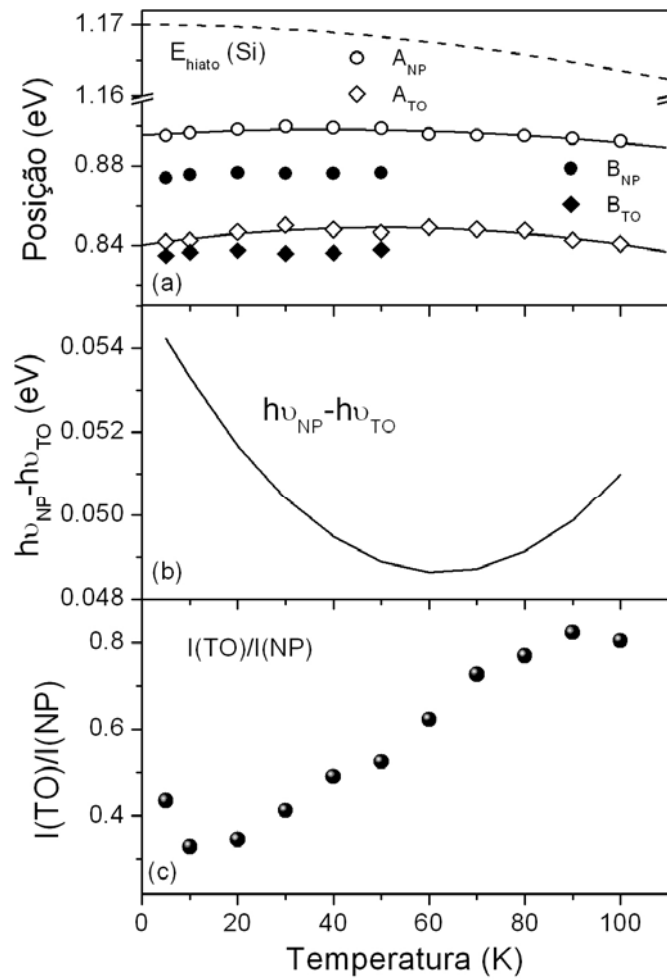


Figura 4.15 – Dependências com a temperatura, para a amostra passivada, da (a) posição do pico das componentes NP e TO das transições A e B, e respectivos ajustes à transição A. O comportamento destas curvas é comparado com o comportamento da banda de hiato do Si; (b) diferenças entre as curvas ajustadas para as duas componentes; (c) razão das intensidades entre as componentes TO e NP.

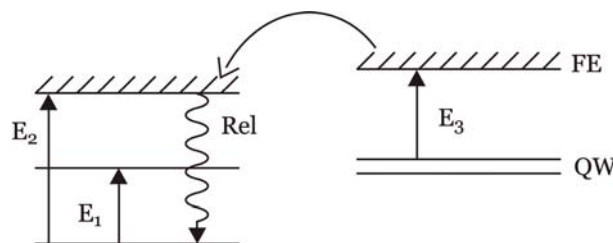


Figura 4.16 – Esquema de níveis utilizado para descrever as curvas da intensidade em função da temperatura apresentadas na figura 4.17.

A dependência da intensidade total da transição A ($I(TO)+I(NP)$) (figura 4.17) foi ajustada utilizando-se o esquema de níveis mostrado na figura 4.16, que pode ser descrita pela seguinte expressão:

$$\frac{I(T)}{I_0} = \left\{ \left[1 + c_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + c_2 T^{3/2} \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) \right] \left[1 + \frac{g}{1 + c_3 \sqrt{T} \exp\left(-\frac{E_3}{kT}\right)} \right] \right\}^{-1} \quad (4.5)$$

em que c_1 , c_2 e c_3 são os factores de degenerescência, E_1 e E_2 são as energias de activação nas ilhas de Ge e E_3 é a energia de activação relacionada com o fornecimento externo de portadores, k a constante de Boltzmann e T a temperatura. g é eficiência de captura de portadores, que está relacionada com o aumento da intensidade de PL, para as temperaturas mais elevadas.

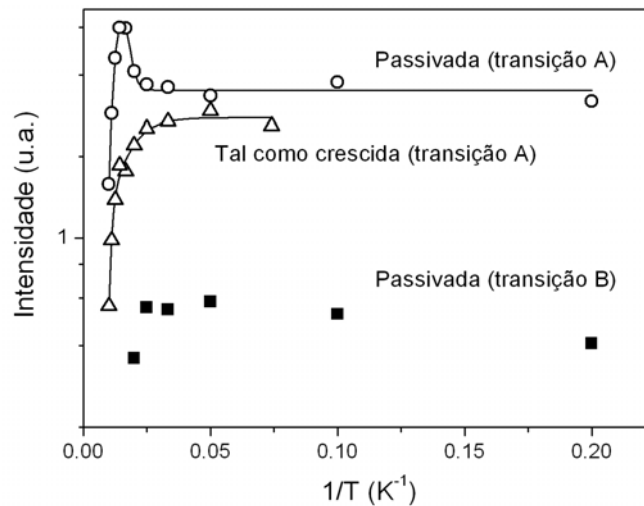


Figura 4.17 – Dependência com a temperatura da intensidade de PL das transições A e B para a amostra tal como crescida e passivada (as curvas foram deslocadas para evitar a sobreposição dos pontos experimentais).

Na expressão (4.5), o termo dentro do primeiro parêntesis recto reflecte a distribuição de Maxwell-Boltzmann dos excitões entre o estado fundamental e os estados excitados nas ilhas. O termo representado no segundo parêntesis recto descreve o aumento de intensidade de PL que pode estar relacionado com fornecimento de portadores a partir de um centro externo [19]. Este fornecimento de portadores pode ser interpretado como uma “evaporação” dos excitões livres da camada quântica 2D e a sua posterior captura por

parte das ilhas de Ge, observando-se, desta forma, um aumento da intensidade de PL por parte das ilhas quânticas de Ge.

Os parâmetros obtidos após o ajuste da equação (4.5) às curvas da intensidade em função da temperatura, para a amostra tal como crescida e passivada, estão apresentados na tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Energias de activação obtidas a partir do ajuste da equação (4.5) às curvas de intensidade em função da temperatura.

Energia activação (meV)	E_1	E_2	E_3
tal como crescida	13 ± 3	90 ± 18	-
passivada	45 ± 9	87 ± 17	57 ± 11

Na figura 4.15(a) estão representadas as posições das bandas B_{NP} e B_{TO} que mostram que o comportamento das posições desta transição é idêntico à da transição A, sendo a diferença de energias ($B_{NP} - B_{TO}$) de 39 meV. No entanto, só se observa emissão desta transição até 40 – 50 K, que corresponde à temperatura para a qual é observado um aumento da intensidade da transição A. Desta forma, prevê-se que a transição B contribua para o fornecimento excitónico da transição A.

Para a transição A da amostra passivada, é claramente observado um fornecimento de portadores (figura 4.17), que se representa por um aumento da intensidade de PL para as temperaturas superiores (40 – 50 K), que é representada pela energia de activação de 57 ± 11 meV (E_3). A energia de activação correspondente E_3 é próxima da separação de energias entre os picos da WL_{TO} e FE_{TO} no espectro de PL (figura 4.14(a)). Como já foi referido, além da camada quântica 2D, as transições B podem ser outra fonte de portadores de carga, uma vez que a intensidade destas transições desaparece para temperaturas que correspondem ao aumento da intensidade das transições A. Para a amostra tal como crescida este efeito não é observado, provavelmente devido à captura destes excitões/portadores por defeitos profundos. Verifica-se uma coincidência entre os valores de E_2 para a amostra tal como crescida e passivada. Os elevados valores das energias de activação (E_2) para estas duas amostras podem estar relacionados com uma forte ligação do par electrão/buraco.

4.1.3 – Efeitos da irradiação

Para o estudo dos efeitos da irradiação nas estruturas, a amostra B5309, tal como crescida, foi sujeita a irradiação com protões com energia de 2.4 MeV, à temperatura ambiente, e com fluências numa gama de 2×10^{12} a 2×10^{14} protões/cm². Posteriormente, as amostras irradiadas foram estudadas por difracção de raios-X e por fotoluminescência.

4.1.3.1 – Difracção de raios-X (XRD)

Para a análise em difracção de raios-X, foram registados RSM do plano simétrico (004), para a heteroestrutura B5309 sujeita às diferentes fluências de protões. Estes mapas são comparados com o RSM para a heteroestrutura antes de irradiação.

Na figura 4.18 estão representados os RSM para a amostra tal como crescida, assim como para as fluências de irradiação: 2×10^{12} , 5×10^{13} e 2×10^{14} protões/cm². Verifica-se que com o aumento da fluência de irradiação assiste-se a uma crescente alteração do padrão de difracção da heteroestrutura. Os picos de difracção referentes às multicamadas (SL-1..SL-5..) vão diminuindo a sua intensidade, deixando de se observar para a mais elevada fluência de irradiação. Conjuntamente, o pico de difracção relacionado com o silício do substrato (Si), vai ficando mais largo, aumentando a intensidade da dispersão difusa à sua volta o que está relacionada com o progressivo aparecimento de defeitos resultantes da destruição da heteroestrutura. No entanto, com o incremento da fluência, a posição dos picos correspondentes às multicamadas (SL-1..SL-9) não é alterada, o que quer dizer que a periodicidade da multicamada não é afectada. Assim, um dos parâmetros que deverá ficar afectada neste processo é a rugosidade das interfaces sendo, no entanto, mantida a periodicidade da heteroestrutura. Para a amostra irradiada com a fluência mais elevada, verifica-se uma alteração nos picos de difracção relacionados com a multicamadas, o que se pode dever à alteração na definição das interfaces entre as camadas de Si e de Ge da heteroestrutura.

O facto de só para a fluência mais elevada de protões ser possível observar um aumento da indefinição a nível das interfaces da heteroestrutura traduz uma elevada resistência à irradiação da multicamada.

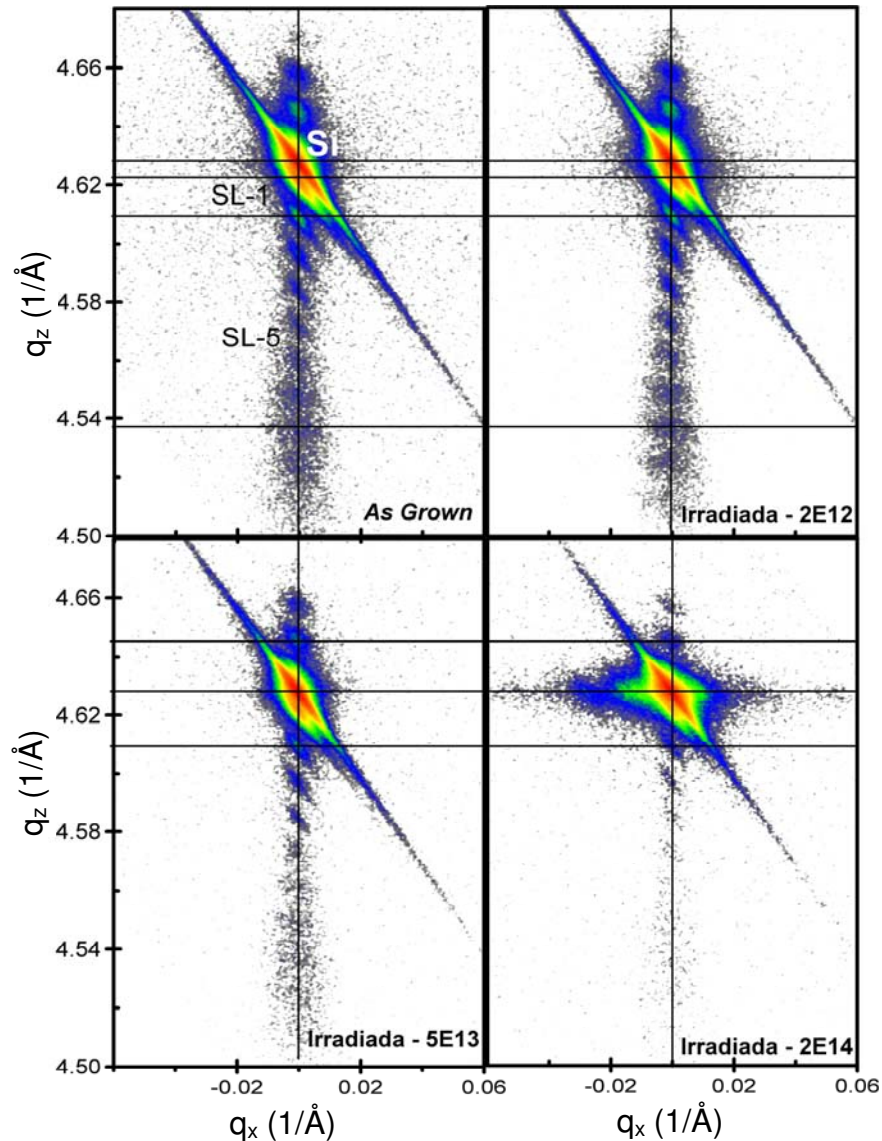


Figura 4.18 – RSM do plano simétrico (004) para a amostra B5309 (com 10 multicamadas), tal como crescida e para diferentes fluências de prótons.

4.1.3.2 – Fotoluminescência

Na figura 4.19 é feita uma sobreposição dos espectros para as diferentes fluências de irradiação, e comparada com a amostra tal como crescida ($\Phi = 0$). Para a mais baixa fluência ($\Phi = 2 \times 10^{12}$ prótons/cm²), o espectro apresenta uma diminuição da intensidade de PL mantendo, no entanto, uma forma idêntica à da amostra tal como crescida ($\Phi = 0$) na banda de energias 0.78 – 0.93 eV. Observa-se igualmente o aparecimento de transições características de defeitos em Si introduzidos pelo processo de irradiação. Com o aumento da fluência verifica-se que a emissão na gama de energias 0.78 – 0.93

eV sofre uma clara alteração da forma. Observa-se luminescência relacionada com as ilhas de Ge até uma fluência de 5×10^{13} protões/cm². Para fluências mais elevadas, unicamente uma banda larga característica dos defeitos resultantes da irradiação é observada no espectro de PL.

A partir dos espectros da figura 4.19, pode-se verificar a elevada resistência das ilhas de Ge face ao comportamento evidenciado pela camada quântica 2D, pois a emissão desta camada desaparece completamente para a mais pequena dose de irradiação (2×10^{12} protões/cm²), enquanto que a emissão das ilhas permanece visível no espectro.

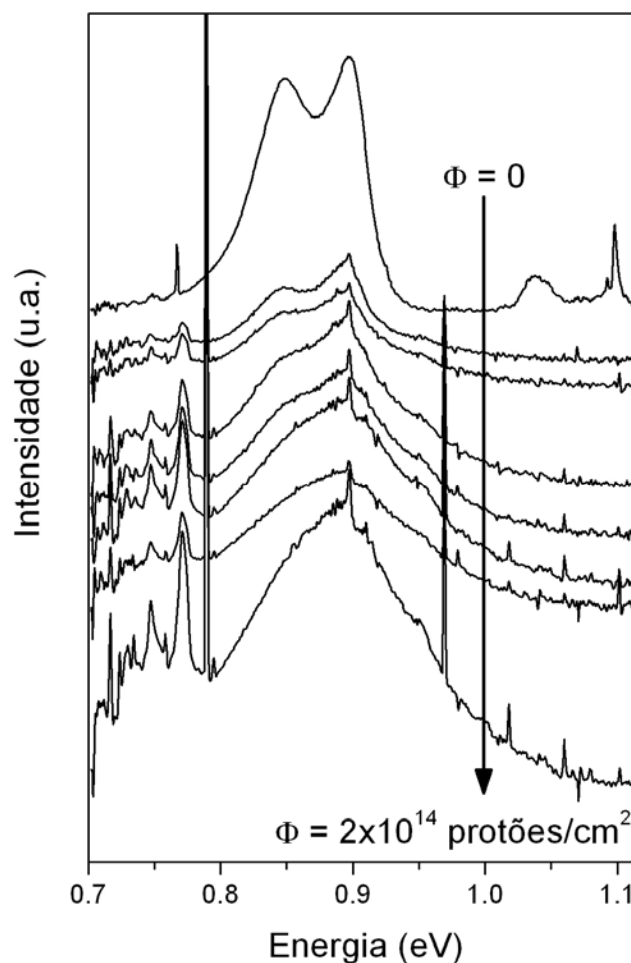


Figura 4.19 – Comparação entre os espectros de PL da amostra B5309 sujeita a diferentes fluências de protões (2×10^{12} , 5×10^{12} , 1×10^{13} , 2×10^{13} , 5×10^{13} , 1×10^{14} e 2×10^{14} protões/cm²), e o espectro da amostra tal como crescida. Os espectros das amostras irradiadas foram obtidos a uma temperatura de 8 K e o da amostra tal como crescida, a 13.5 K. Foi utilizada a linha 488 nm e uma potência de excitação de 39 mW, para todos os espectros.

De forma a estudar a emissão das ilhas de Ge após a irradiação com prótons, foi feito um estudo da intensidade de PL da amostra irradiada com a menor fluência, com a temperatura. Com o intuito de se tentar isolar a emissão das ilhas quânticas de Ge, da emissão dos defeitos de irradiação, foi efectuado o seguinte tratamento dos gráficos: 1) para cada temperatura os espectros foram normalizados através da linha de zero fonões do defeito a 0.79 eV, assim como o espectro obtido para a amostra irradiada com a máxima fluência utilizada; 2) foram subtraídos, para todas as temperaturas, aos espectros da amostra irradiada com menor fluência, o espectro da amostra irradiada com maior fluência. Como espectro característico da emissão dos defeitos considerou-se o obtido para a amostra irradiada com maior fluência por ser aquela de entre as amostras estudadas, a que tem uma menor influência da emissão a partir das ilhas. O resultado das subtracções está indicado na figura 4.20 (a). Convém referir que este tratamento é fundamentalmente qualitativo, face aos erros inerentes ao procedimento, e destina-se a recolher dados sobre a influência dos defeitos na emissão com origem nas ilhas de Ge.

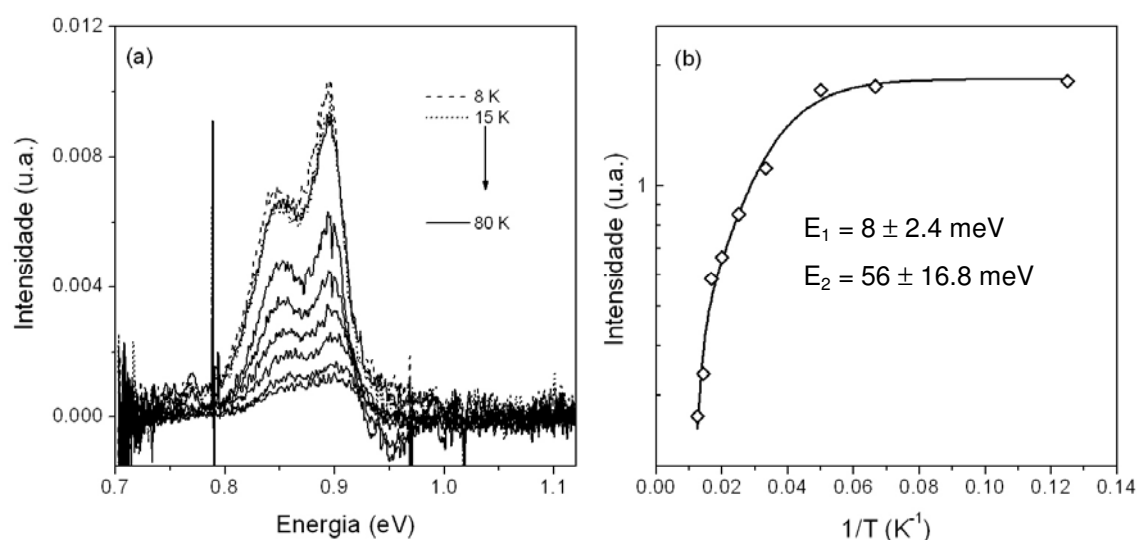


Figura 4.20 – (a) variação com a temperatura dos espectros resultantes das subtracções da amostra sujeita a menor fluência de prótons à amostra com maior fluência de prótons; (b) gráfico de Arrhenius da intensidade das ilhas de Ge em função da temperatura (losangos), e ajuste aos pontos experimentais, utilizando o modelo apresentado anteriormente.

Ao resultado das subtracções (figura 4.20(a)), foi aplicado o modelo discutido na secção 4.1.2 (no estudo com a temperatura), tendo sido ajustados apenas um par de bandas (relativas à transição A) e as bandas D e E. Para a emissão da amostra irradiada não foi verificada a presença do segundo par de bandas (relativas à transição B), que pode estar relacionado com o erro associado à incerteza das subtracções efectuadas. A

intensidade da transição A em função da temperatura está representada na figura 4.20(b). Aos pontos experimentais foi efectuado um ajuste considerando um estado excitado, com energia $E_1 = 8 \pm 2.4$ meV e um contínuo de estados com energia $E_2 = 56 \pm 16.8$ meV, que estão apresentadas no gráfico. Para uma estimativa dos erros associados às energias de activação foram efectuados diferentes tipos de normalização. Deste procedimento pôde ser associado um erro de, pelo menos, 30% do valor experimental (figura 4.20(b)). Verifica-se que a energia de activação E_2 para a amostra irradiada tem um valor baixo, comparativamente ao valor da amostra tal como crescida e passivada (apresentadas na tabela 4.4), tal como já foi referido, este valor pode prender-se com alguma incerteza na subtracção dos espectros.

Um outro factor que pode influenciar a energia de activação para a amostra irradiada pode prender-se com a presença dos defeitos que podem funcionar como centros de captura para os portadores, contribuindo para uma diminuição das energias de activação.

4.1.4 – Envelhecimento da heteroestrutura

Os estudos referentes à amostra B5309 e que estiveram na base dos resultados apresentados nas secções anteriores foram realizados em 2002 e 2003. Em 2006 foram realizadas novamente medições de difracção de raios-X e de fotoluminescência no sentido de avaliar a estabilidade das estruturas crescidas. Verificou-se a existência de diferenças significativas entre as duas experiências, o que leva a crer que houve um envelhecimento da estrutura.

Na figura 4.21 comparam-se as medidas de difracção de raios-X efectuadas em 2003 com as medidas efectuadas em 2006 para a amostra tal como crescida. Torna-se evidente que os picos que correspondem às diferentes ordens das multicamadas ficaram muito mais difusos tendo os picos de difracção de ordens mais elevados desaparecido do mapa do espaço recíproco. Também se observa o aumento de dispersão difusa junto do pico de difracção do Si. Este comportamento traduz uma clara alteração da heteroestrutura inicialmente crescida nesta amostra.

Com base nas sobreposições da figura 4.22, verifica-se que para ambas as amostras, tal como crescida e passivada, as intensidades relativas das diferentes componentes sofrem uma clara alteração o que leva a que a forma global da emissão na gama de energias 0.78-0.93 eV seja consideravelmente diferente da observada em 2002. Estas alterações acompanham de alguma forma as observadas na difracção de raios-X e

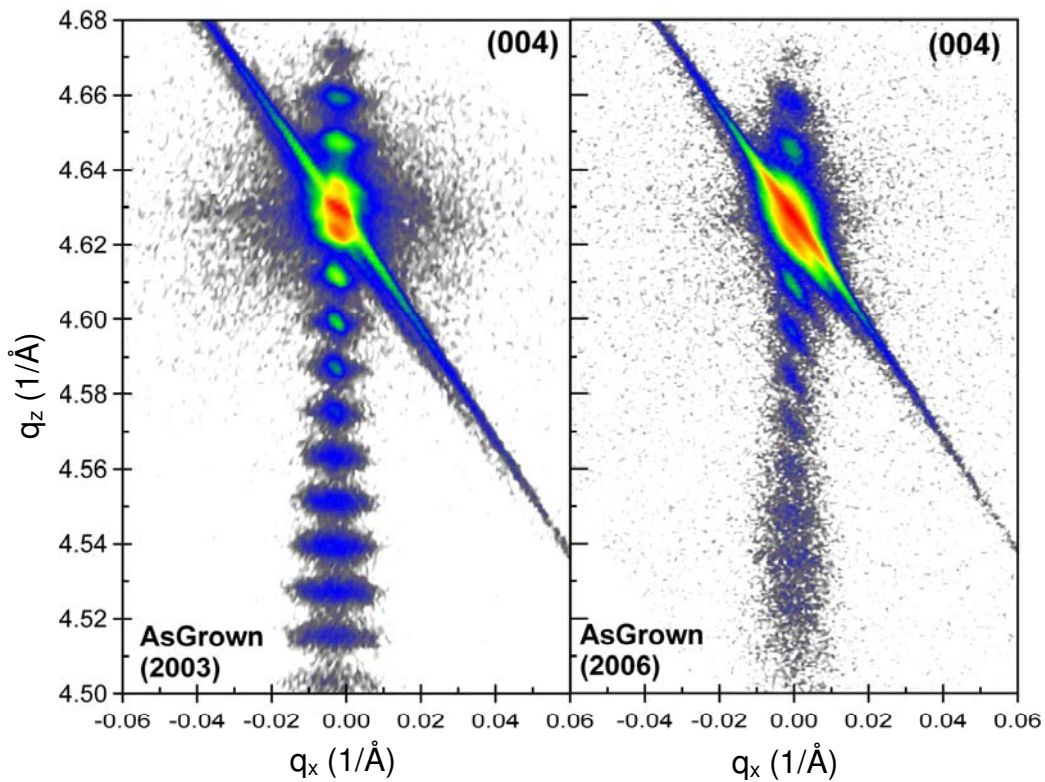


Figura 4.21 – RSM para o plano de difracção simétrico (004) da amostra B5309. Faz-se uma comparação entre o RSM tirado em 2003 com o tirado em 2006.

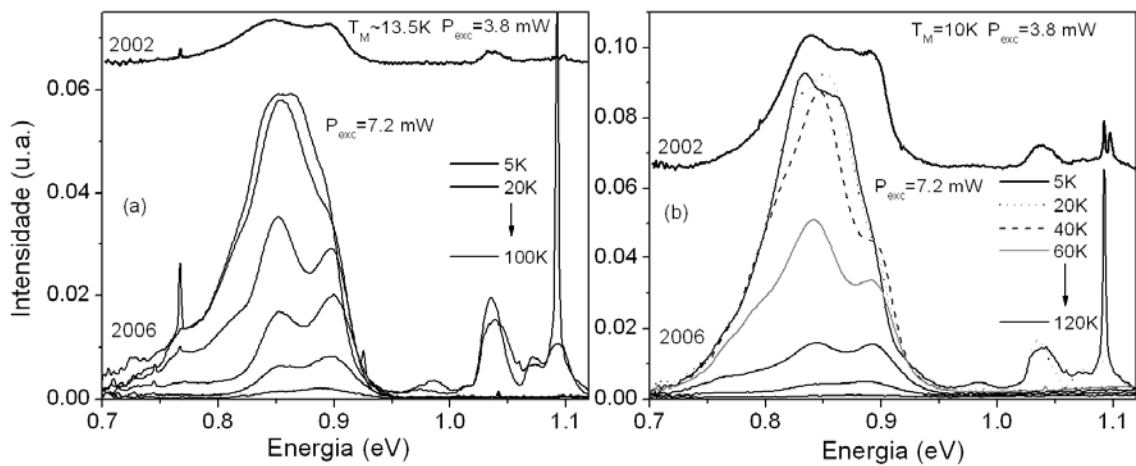


Figura 4.22 – Comparação dos espectros de emissão das amostras (a) tal como crescida e (b) passivada, obtidos em 2002 e em 2006.

mostram que a heteroestrutura para esta amostra sofre consideráveis alterações em função do tempo o que traduz um claro envelhecimento.

A alteração da forma da banda de PL na gama de energias de 0.78 – 0.93 eV pode dever-se a um aparecimento de defeitos profundos na heteroestrutura. Quando se aumenta a temperatura verifica-se que a emissão dos defeitos desaparece revelando

uma emissão idêntica à da amostra registada em 2002. Na amostra passivada são observadas alterações mais significativas na forma da banda de energias entre 0.78 – 0.93 eV.

4.1.5 – Conclusão

As medidas da caracterização estrutural (XRD, XRR e RBS/C) permitiram estudar a estrutura das amostras contendo heteroestruturas em multicamadas com diferentes períodos e crescidas a diferentes temperaturas. Verificou-se que o crescimento das diferentes amostras conduziu a propriedades estruturais e ópticas díspares o que levou a uma selecção de amostras para as quais se observou fotoluminescência compatível com camadas quânticas ou ilhas de Ge. Para estas amostras (5 e 10 períodos), os correspondentes parâmetros característicos da estrutura (espessura das camadas, rugosidade entre as interfaces, composição das diferentes camadas) foram obtidos e comparadas, quando possível, entre as diferentes técnicas.

As medidas de difracção de raios-X mostraram, para a amostra com 5 períodos (B5295), o pico devido ao Si assim como vários picos correspondentes às várias ordens provenientes da estrutura em multicamadas. No entanto, estes picos apresentavam uma dispersão difusa sugestiva da existência de uma densidade de defeitos elevada. As medidas de RBS e a consequente simulação do espectro permitiram identificar diferenças significativas relativamente à estrutura nominal, concretamente a ausência de uma camada de silício à superfície da amostra. Foi igualmente obtida evidência para uma camada de óxido de silício à superfície a qual é esperada face ao contacto com a atmosfera. Por último, obteve-se uma mistura de Ge com Si para a camada mais superficial, sendo a sua composição dada por $\text{Si}_{0.55}\text{Ge}_{0.45}$. A estrutura da amostra resultante da análise de RBS serviu de suporte ao ajuste efectuado à curva de reflectometria.

As medidas de varrimento angular em RBS mostraram a existência de uma deformação compressiva da camada de Ge situada à superfície. Esta deformação resulta do crescimento pseudomórfico da camada da liga com a camada de Si subjacente.

Para a amostra com 10 períodos (B5309), obteve-se uma razoável concordância entre o período nominal e os diferentes valores medidos experimentalmente para o período da estrutura. As medidas de difracção de raios-X mostraram os picos de Si e várias ordens da interferência a partir da difracção nas diferentes camadas presentes na amostra. Tal como observado para a amostra com 5 períodos, a reduzida quantidade de Ge

depositada não permitiu observar o pico devido ao Ge. A curva de reflectometria foi ajustada simulando a presença das ilhas com uma camada de liga $\text{Si}_{0.64}\text{Ge}_{0.36}$. Este resultado está de acordo com a informação resultante das imagens de TEM nas quais foi confirmada a presença de ilhas.

Nos espectros de RBS foi claramente observada a retrodispersão nas diferentes camadas de Ge, surgindo para as camadas mais profundas uma sobreposição com o sinal proveniente do Si. Os espectros foram ajustados considerando ilhas com a forma cilíndrica e com dimensões concordantes com as imagens de TEM. Os varrimentos angulares em RBS mostraram um incremento do rendimento mínimo das curvas para o Ge em relação à curva do Si.

Nos espectros de fotoluminescência de ambas as amostras é observada luminescência com origem na camada quântica 2D e nas ilhas de Ge. Para a amostra com 5 períodos observa-se para a emissão a partir das ilhas uma banda larga com várias componentes de difícil interpretação enquanto que para a amostra com 10 períodos foi observada uma emissão à qual foi possível ajustar dois pares de componentes (NP e TO). Estes dois pares foram interpretados como duas transições de natureza distintas embora não tenha sido possível identificar a origem das mesmas (por exemplo: distribuição bimodal de tamanhos, tipo de transição: indirecta ou directa). Para o tipo de transições observados até temperaturas mais elevadas, foi obtida para a amostra tal como crescida uma energia de activação de 90 ± 18 meV e, para a amostra passivada, de 87 ± 17 meV. Esta proximidade das energias de activação sugere que a passivação não altera os mecanismos não radiativos responsáveis pela extinção da luminescência. Verificou-se para a amostra passivada que, com o incremento da temperatura até valores intermédios (40 – 50 K) surgiu um aumento da intensidade da emissão devido ao fornecimento de excitações/portadores de carga por parte de um outro centro. Sugere-se que este possa corresponder à camada quântica 2D, uma vez que a intensidade relativa da emissão com ela relacionada diminui com o incremento da emissão a partir das ilhas, e as transições B, pois a sua emissão desaparece para aquelas temperaturas.

A irradiação da heteroestrutura com 10 multicamadas com protões de energia elevada (2.4 MeV) mostrou uma considerável resistência à radiação e claramente superior à observada para a camada quântica 2D. O incremento da fluência resultou numa progressiva danificação da heteroestrutura observada por difracção de raios-X com a consequente alteração da emissão relacionada com as ilhas, a qual começou a ser progressivamente dominada por uma banda larga devida a defeitos. Para a camada quântica, verificou-se que a menor fluência estudada (2×10^{12} protões/cm²) foi suficiente

para fazer desaparecer toda a emissão. Desta forma, verificamos que o papel dos defeitos é muito mais crítico para as camadas quânticas do que para as ilhas. Este facto é interpretado com base na maior mobilidade dos portadores de carga nas camadas 2D do que nas ilhas.

Para a amostra irradiada com a menor fluência verificou-se uma diminuição da energia de activação para os processos não radiativos o que é esperado face à introdução de defeitos na amostra pelo processo de irradiação. O erro que advém do tratamento de dados também pode influenciar a energia de activação calculada.

Na heteroestrutura com 10 períodos foi observado um envelhecimento da estrutura ao fim de 3/4 anos o qual se traduziu pelo desaparecimento dos picos de difracção de ordem mais elevada e um aumento da difracção difusa nos mapas do espaço recíproco e o aparecimento no espectro de fotoluminescência de componentes atribuídas a defeitos.

4.2 – Ilhas de Ge embebidas numa super-rede

As amostras estudadas neste capítulo foram crescidas por MBE, no *A. F. Ioffe Physico-Technical Institute* (Rússia) e consistem em super-redes (SL) crescidas segundo diferentes condições (temperaturas de crescimento, repetição da SL). De todas as amostras, foi escolhida aquela que apresentava melhores propriedades ópticas e estruturais relacionadas com as ilhas de Ge. Desta forma, neste capítulo são apresentados os resultados para a SL com um período de 20. Uma camada de Si com espessura de 100 nm foi crescida em cima de um substrato a uma temperatura de 600 °C. Posteriormente, foi crescida a SL, que consiste em 20 repetições de uma camada de Ge com espessura de 0.7 nm e de uma camada de Si com 7.5 nm. No topo da SL foi depositada uma camada de Si com 5 nm de espessura (figura 4.23). Tanto as camadas da SL como a camada superficial de Si foram crescidas a uma temperatura de 500° C.

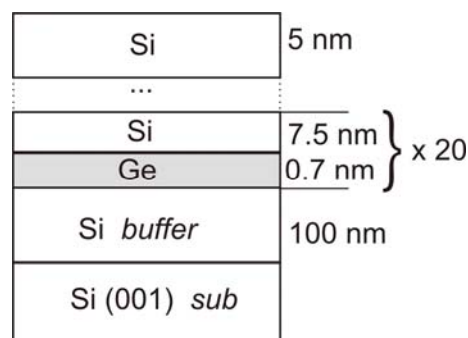


Figura 4.23 – Diagrama esquemático das amostras estudadas. A estrutura SL é repetida 20 vezes, sendo o período nominal igual a 8.2 nm (#706b).

As amostras tal como crescidas foram sujeitas a tratamentos com irradiação por protões à temperatura ambiente, num acelerador Van de Graaff com uma energia de 2 MeV e com fluências numa gama de 2×10^{12} a 2×10^{14} protões/cm².

4.2.1 – Caracterização estrutural

Para a caracterização estrutural, as amostras foram estudadas por difracção e reflexão de raios-X (XRD e XRR) e por retrodispersão de Rutherford e canalização iónica (RBS/C). Em colaboração com o *A. F. Ioffe Physico-Technical Institute* (Rússia), envolvido no projecto, foi efectuado um estudo de microscopia electrónica de transmissão de elevada resolução (HRTEM).

4.2.1.1 – Difracção e reflexão de raios-X

Para a análise em difracção de raios-X (XRD) foram registados RSM para os planos cristalográficos simétrico (004) e assimétrico (115). Na figura 4.24 estão representados estes RSM para a amostra #706b nos quais se observam os picos de difracção relativos ao silício do substrato (Si), assim como os picos de difracção relacionados com a SL (SL0

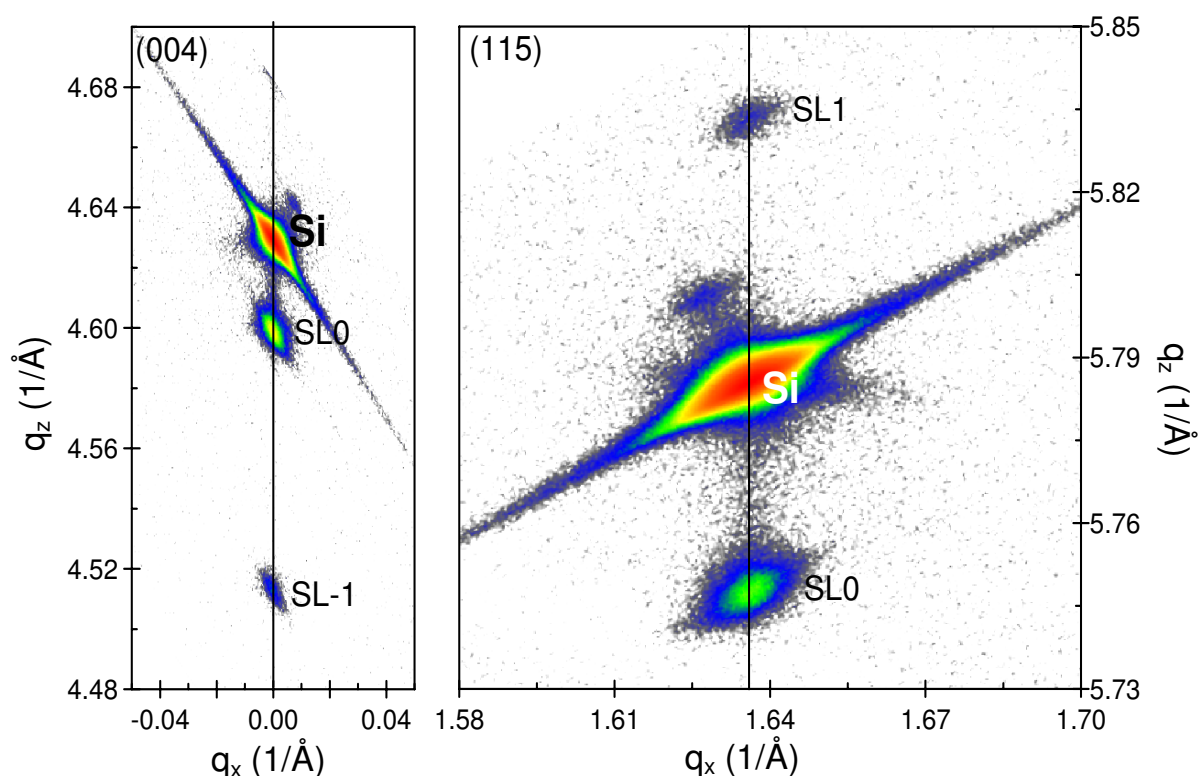


Figura 4.24 – RSM do plano simétrico (004) e assimétrico (115) da amostra #706b.

e SL-1). A partir dos valores q_z dos picos de difracção da SL e utilizando a equação 4.1, foi possível calcular o período da SL, tendo sido obtido um período de 7.3 ± 0.4 nm (o valor nominal para a SL é de 8.2 nm).

Como o período da SL é muito pequeno, no RSM para o plano assimétrico (115) apenas se consegue observar um pico de difracção relacionado com a SL (SL0). Este facto resulta de as distâncias pequenas no espaço real corresponderem distâncias grandes no espaço recíproco. Uma vez que o detector só tem uma largura de detecção de 8° , então para se poder detectar o pico de difracção SL-1, teria que se fazer um segundo mapa com limites angulares que permitissem a detecção desse pico, assim optou-se por efectuar apenas um mapa por forma a poderem-se observar as ordens SL0 e SL1.

O RSM do plano simétrico (004) já foi efectuado por forma a ser possível observarem-se os picos de difracção SL0 e SL-1, além do pico de difracção do silício do substrato (nesta medida, a geometria é diferente, pois é analisado outro plano do cristal).

Devido à espessura da camada de Ge ser muito fina (apenas 0.7 nm em cada período), não foi observado o pico de difracção relacionado com o Ge, assim como a difracção relacionada com as ilhas de Ge, no entanto, a partir dos picos de difracção relacionados com a super-rede (SL-1, SL0 e SL1), pode verificar-se a presença das camadas de Ge.

As medidas de reflexão de raios-X (reflectometria – XRR) foram efectuadas a ângulos rasantes, com ângulos de incidência (ω) entre 0.2 e 3° , tendo sido registada a intensidade de reflectometria especular, para ângulos de saída (2θ) entre 0.4 e 6° . Nos resultados de reflectometria apresentados na figura 4.25, pode-se observar os picos relacionados com a SL.

A curva de reflectometria foi ajustada utilizando-se para o efeito o programa *reflectometry* [13]. O procedimento considerado foi semelhante ao usado para os ajustes análogos efectuados para a amostra B5309 (secção 4.1.1). Numa primeira fase foi considerado que todas as camadas pertencentes à SL possuíam espessuras idênticas, no entanto o resultado deste ajuste não apresentou resultados concordantes com a curva experimental. Posteriormente, foi deixado variar as espessuras das camadas pertencentes à SL independentemente umas das outras (com espessuras diferentes), calculando-se no final um valor médio das espessuras das camadas pertencentes à SL (de Ge e Si). No que respeita à descrição de eventuais ilhas presentes na amostra, foi considerada, em primeiro lugar, a existência de uma camada de mistura de Ge e Si para simular a presença das ilhas de Ge. Porém as simulações e ajustes não foram

conclusivos, uma vez que a curva resultante do ajuste não permitiu descrever convenientemente a curva experimental, obtendo-se uma estrutura da amostra sem significado, quando comparada com a estrutura nominal da amostra. Assim, para a simulação das ilhas de Ge permitiu-se aumentar a rugosidade na interface Ge/Si (esta interface apresenta uma rugosidade, em termos de percentagem de $\sim 30\%$), ou seja, neste tipo de ajuste, a rugosidade elevada pode ser vista como devido à presença das ilhas de Ge na interface Ge/Si.

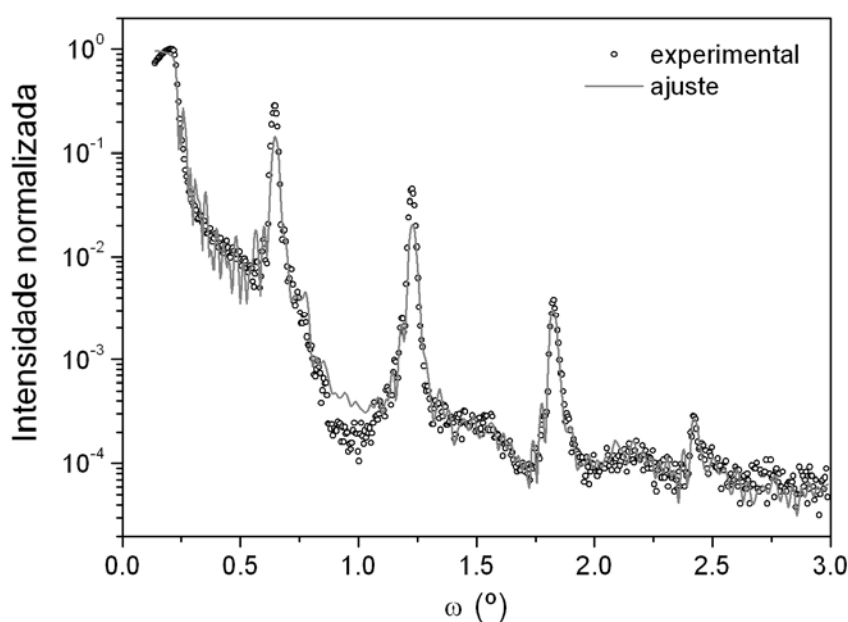


Figura 4.25– Curva de reflectometria experimental e o melhor ajuste efectuado, deixando variar a espessura das camadas, para a amostra #706b.

Na figura 4.25 está apresentada a curva do ajuste (a cinzento) a qual descreve razoavelmente bem a curva de reflectometria experimental, descrevendo os quatro picos de reflexão que se observam, relativos à repetição da SL. A partir do ajuste efectuado, foi possível determinar a estrutura experimental da amostra #706b (tabela 4.4), cujos valores estão próximos dos valores das espessuras nominais da amostra (figura 4.23), tendo sido determinado um período experimental da SL de 7.3 ± 0.5 nm. Os valores apresentados na tabela 4.4 correspondem a uma média das espessuras das camadas constituintes da SL, sendo que os seus valores individuais não apresentam uma dispersão muito grande com o valor médio calculado (entre 5 a 10 % do valor médio). Comparando o valor do período determinado a partir das curvas de XRR e o valor do período calculado a partir dos RSM verifica-se uma concordância entre os dois valores.

Tabela 4.4 - Estrutura da amostra resultante do ajuste efectuado à curva experimental de reflectometria, da amostra #706b.

	Camada	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)
1	Si	5.5	1.2
20x	Si	6.2	0.2
	Ge	1.1	0.3
1	Si	262	0
Sub	Si	∞	0.1

4.2.1.2 – Retrodispersão de Rutherford e canalização iónica (RBS/C)

Para permitir o estudo e averiguar a qualidade e coerência cristalina das diferentes camadas depositadas, foram registados espectros de RBS: alinhado segundo o eixo cristalográfico $\langle 110 \rangle$ e segundo a direcção aleatória (*random*).

Na figura 4.26 são apresentados os espectros de RBS típicos para a amostra #706b. Nos espectros de RBS observam-se os sinais do Si e do Ge, no entanto, como o período da SL é muito pequeno (valor nominal de 8.2 nm), não foi possível resolver dentro dos limites da técnica as camadas individuais de Ge.

Foi observado que para diferentes inclinações do feixe de iões incidente, o sinal do Ge apresenta pequenos desvios, o que indica que a camada superficial de Si da amostra tem uma espessura fina (a estrutura nominal da amostra apresenta uma camada superficial de Si com espessura nominal de 5 nm).

Nas curvas angulares inseridas na figura 4.26, estão representados os varrimentos angulares segundo o eixo cristalográfico $\langle 110 \rangle$, para o Si do substrato e para o Ge da SL. Como não foi possível distinguir as camadas individuais do Ge, pertencentes à SL, a curva apresentada (bolas pretas) é o resultado do integral de todo o sinal do Ge no espectro de RBS (entre os canais 500 e 550). Este processo poderá introduzir alguns erros nas curvas angulares, uma vez que está-se a considerar que a curva de Ge se deve apenas a uma camada de Ge.

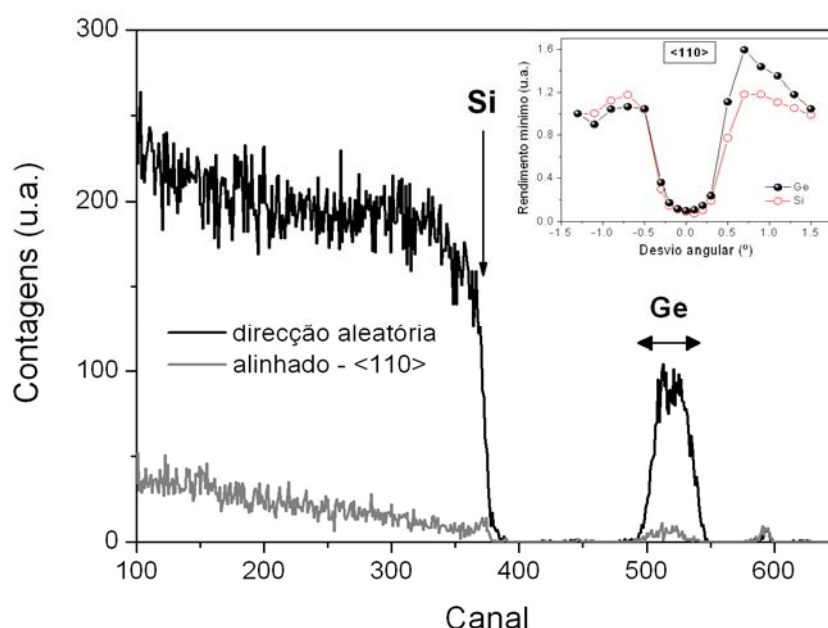


Figura 4.26 – Espectros de RBS, não alinhado e alinhado segundo a direcção <110>. Na figura inserida são mostradas as curvas angulares do Ge e do Si do substrato em torno do eixo <110>.

A partir dos varrimentos angulares é possível comparar os rendimentos mínimos (χ_{\min}) e a largura a meia altura ($\psi_{1/2}$) das curvas relacionadas com o Ge e o Si do substrato, e desta forma estudar a cristalinidade e arranjo atómico dos átomos de Ge em relação à rede cristalográfica do Si. As curvas angulares mostram que o χ_{\min} da curva de Ge é idêntico ao da curva relacionada com o Si do substrato, sendo um indicativo da qualidade cristalina da amostra. Verifica-se igualmente que a forma das duas curvas é semelhante, apresentando uma largura a meia altura idênticas. Este resultado sugere um alinhamento atómico dos átomos de Ge com os de Si para a direcção estudada.

4.2.1.3 – Microscopia electrónica de transmissão

Na figura 4.27 estão representadas imagens de HRTEM para a amostra #706b. Como se observa na figura, as ilhas de Ge embebidas na SL são de dimensões reduzidas, com aproximadamente 50 ± 3 nm de diâmetro e 7 ± 0.5 nm de altura. A partir da imagem da figura, foi possível determinar o período da SL, sendo de 7.6 ± 0.5 nm. Na figura consegue-se distinguir a camada quântica 2D, com uma espessura menor do que a altura das ilhas de Ge indicadas na figura 4.27. Pode-se verificar que com o crescimento da SL as ilhas têm tendência a aumentarem o seu tamanho.

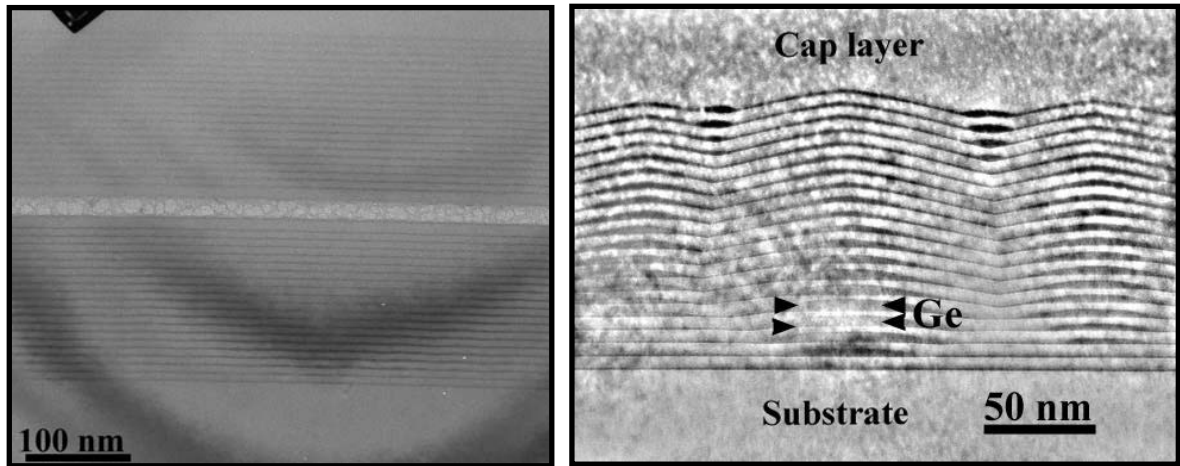


Figura 4.27 – Imagem de HRTEM para a amostra com SL de Ge e Si. Na imagem da direita é visível a formação das ilhas de Ge (imagens gentilmente cedidas pelo grupo que cresceu as amostras).

A partir das medidas estruturais (HRTEM, RSM, XRR) da amostra, e de simulações e ajustes às curvas experimentais, foi possível calcular o período da SL, que é idêntico ao calculado pelas diferentes técnicas. No entanto, os resultados experimentais (apesar de concordantes entre si) apresentam um período inferior ao período nominal da amostra. Na tabela 4.5 é apresentada uma comparação entre o período nominal da amostra #706b com os valores calculados a partir das diferentes técnicas.

Tabela 4.5 – Comparação entre o período nominal da amostra e os valores calculados pelas diferentes técnicas.

Técnica	Período (nm)
Nominal	8.2
RSM	7.3 ± 0.4
XRR	7.3 ± 0.5
TEM	7.6 ± 0.5

4.2.2 – Caracterização óptica

4.2.2.1 – Fotoluminescência

Para a análise em fotoluminescência e com o objectivo de estudar as transições ópticas, foram registados espectros de PL para a amostra #706b tal como crescida em função da temperatura.

O espectro característico da amostra #706b está representado na figura 4.28, onde é feita uma sobreposição para diferentes temperaturas. No espectro de PL podem ser consideradas duas gamas de energias: uma primeira para energias superiores a 1 eV e outra na gama de energias de 0.78 – 0.95 eV. Para as energias superiores a 1 eV são observadas as emissões relacionadas com o Si do substrato e das camadas de Si da SL. Para as temperaturas mais baixas observa-se o excitão ligado ao boro (BE_{TO}), assim como os excitões múltiplos (BE^2_{TO} e BE^3_{TO}), e a réplica TO do excitão livre (FE_{TO}) [19].

Na emissão da banda de energias 0.78 – 0.95 eV podem-se distinguir claramente duas emissões: uma centrada a ~ 0.854 eV e a segunda banda centrada a ~ 0.887 eV, que são atribuídas à presença das ilhas de Ge. Sobreposta a estas duas emissões observa-se uma emissão centrada a ~0.801 eV, a qual é atribuída à banda de deslocamentos D1, e uma segunda banda centrada a ~0.866 eV que é atribuída à banda D2

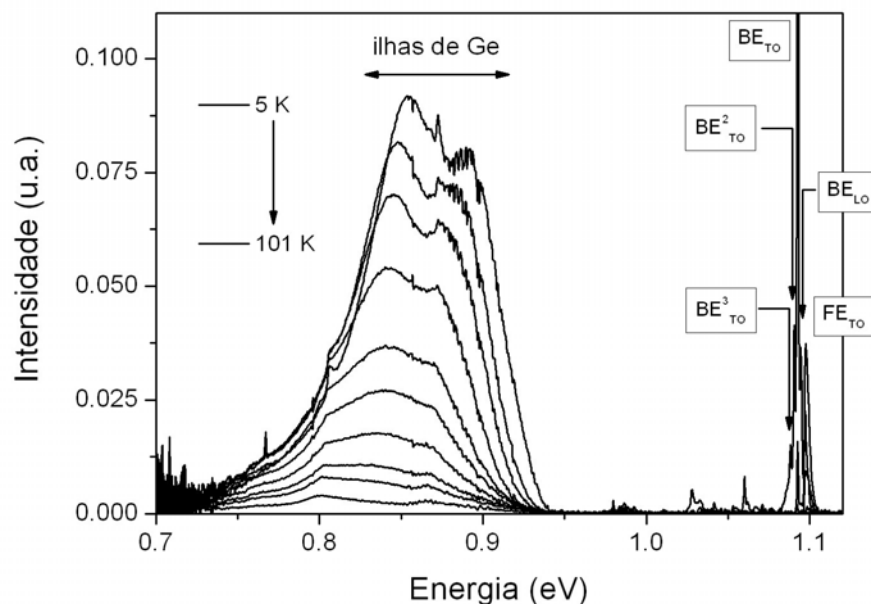


Figura 4.28 – Sobreposição de espectros para diferentes temperaturas, para a amostra #706b. Os espectros foram tirados a uma potência de excitação de 8 mW, e com um comprimento de onda incidente de 488 nm.

das deslocações [26]. Para baixas temperaturas, o espectro resulta da sobreposição entre a luminescência com origem nas deslocações e a emissão a partir das ilhas.

Na sobreposição dos espectros, mostrados na figura 4.28, pode-se verificar que para temperaturas superiores a 70 K, o espectro é dominado pela emissão relacionada com as deslocações, não sendo observada luminescência relacionada com as ilhas de Ge. A emissão relacionada com as deslocações é observada até uma temperatura próxima dos 100 K.

Variação com a temperatura

Para a análise dos resultados de PL tentou-se utilizar o modelo discutido na secção 4.1.2.2 (para a amostra B5309). Assim, os espectros da variação da intensidade de PL com a temperatura de medição da amostra #706b (apresentados na figura 4.28) foram sujeitos a um processo de ajuste com curvas Gaussianas.

Tal como foi referido anteriormente, os espectros de PL apresentados na figura 4.28 mostram que para temperaturas superiores a 70 K, o espectro da amostra #706b deve-se essencialmente a deslocações, podendo-se considerar que o espectro à temperatura de 101 K é descrito apenas pelas bandas de deslocações. Desta forma, e com o objectivo de se excluir as bandas de deslocações, e dessa forma isolar a emissão relacionada com as ilhas de Ge, foi efectuada a subtracção da emissão observada para 101 K, aos espectros de PL obtidos para temperaturas inferiores. Aos espectros resultantes desta subtracção, foram efectuados ajustes com curvas Gaussianas, do tipo da equação 4.4. Tendo em conta que os espectros sujeitos ao processo de ajuste são resultantes de um tratamento prévio a partir da subtracção do espectro de deslocação, tem que se ter em conta que os resultados dos ajustes têm que ser analisados qualitativamente, sendo uma forma de se estudar toda a emissão relacionada com as ilhas de Ge.

Após um estudo exaustivo sobre o tipo de modelo/ajuste a aplicar aos espectros, foi concluído que o modelo seria composto por 3 componentes: uma situada para menores energias (componente 3) que pode ser atribuída essencialmente a defeitos, e as outras duas componentes (1 e 2) estando relacionadas com a emissão das ilhas de Ge. Na figura 4.29 mostra-se o tipo de ajuste efectuado para os espectros às temperaturas de 5 e 47 K. Tal como se verifica nesta figura, o modelo aplicado permite descrever as curvas experimentais de PL (curva a cinzento). Verifica-se que com o aumento da temperatura, a componente centrada a ~ 0.84 eV aumenta a sua intensidade relativa face à componente para energias maiores.

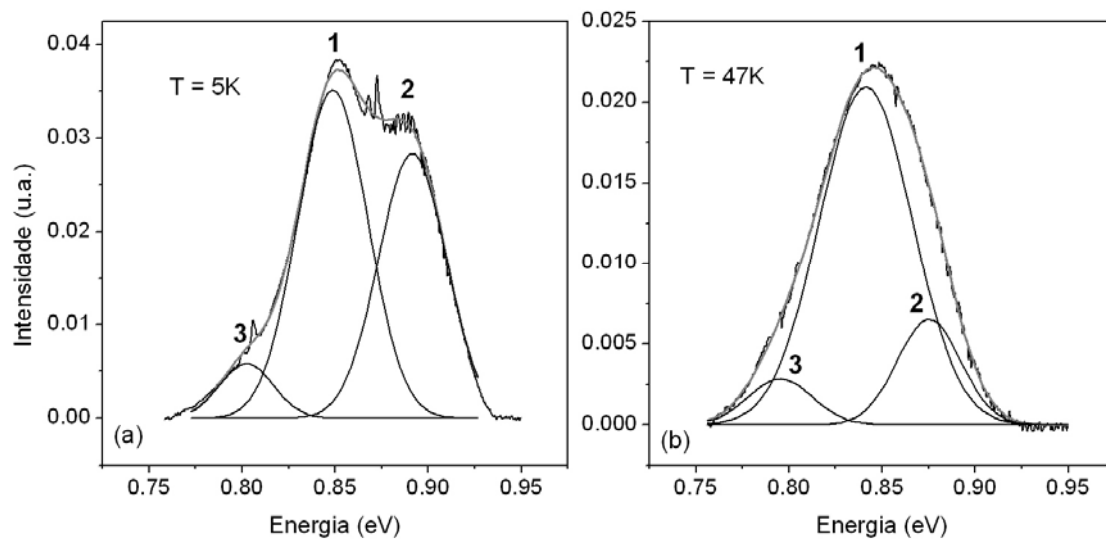


Figura 4.29 – Exemplos de ajustes efectuados aos espectros da amostra #706b a (a) 5 K e (b) 47 K, após a subtracção da emissão com origem nas deslocações.

O ajuste efectuado tem de ser visto do ponto de vista de obtenção da intensidade total da emissão com origem nas ilhas. Para o ajuste à curva da intensidade total foram tidos em conta diferentes modelos para a estrutura de níveis, tendo-se chegado à conclusão que o modelo que melhor descrevia a curva era constituído por um nível discreto excitado e um contínuo de estados. As energias de activação resultantes do ajuste foram de 4 ± 1 e 19 ± 4.7 meV (figura 4.30). Devido a alguma incerteza que incorre das subtracções efectuadas, tem que se ter em conta que o erro associado aos resultados experimentais é elevado. Efectuando um procedimento idêntico ao utilizado na secção 4.1.3.2, pode-se estimar um erro superior a 25% do valor experimental.

Comparativamente com a heteroestrutura da secção 4.1, verifica-se que as energias de activação determinadas para esta estrutura (SL) são inferiores. Esta diferença está relacionada com as amostras estudadas, pois verifica-se que para as diferentes heteroestruturas as energias de activação são diferentes. Apesar de não se poder comparar directamente as energias de activação, pode-se prever que esta diferença de energias pode estar relacionada com as reduzidas dimensões das ilhas crescidas neste tipo de heteroestrutura, e que por isso apresentem energias de escape inferiores.

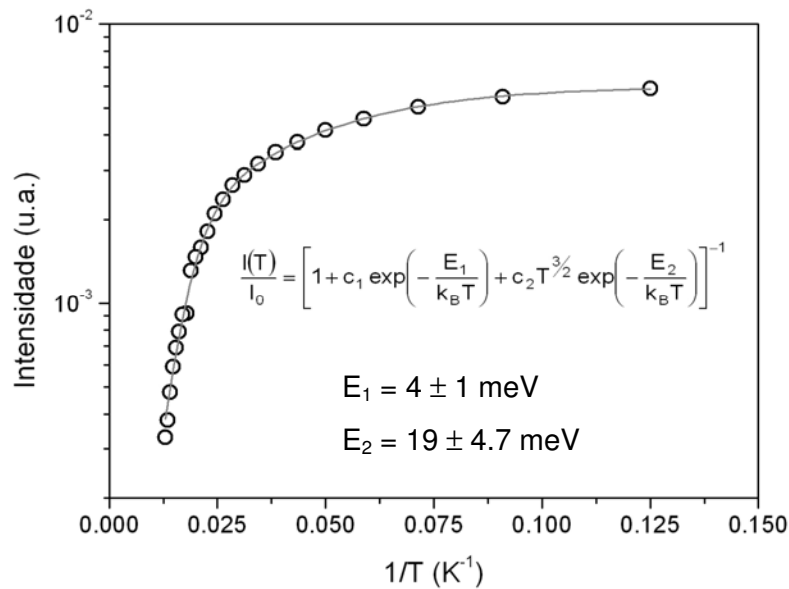


Figura 4.30 – Representação de Arrhenius para a amostra #706b. Na figura foi efectuada um ajuste aos pontos experimentais utilizando a equação inserida no gráfico.

4.2.3 – Efeitos da irradiação

Para o estudo do efeito da irradiação com prótons nas ilhas de Ge embebidas nas SL, a amostra #706b foi sujeita a irradiação com fluências de prótons numa gama de 2×10^{12} – 2×10^{14} prótons/cm². As amostras irradiadas foram estudadas por XRD, XRR, RBS e PL, e posteriormente, os resultados obtidos foram comparados com os da amostra tal como crescida.

Difracção e reflexão de raios-X

Na figura 4.31 são apresentados os RSM, para o plano simétrico (004), da amostra #706b tal como crescida e irradiada com a maior fluência de prótons (2×10^{14} prótons/cm²). Pela análise dos mapas, além dos picos de difracção relacionados com o silício do substrato (Si) e dos picos de difracção relacionados com a SL (SL0 e SL-1), não são observadas diferenças significativas entre os dois mapas, pelo que se pode concluir que a irradiação com prótons não provocou danos significativos nesta estrutura, contrariamente ao que foi observado para a heteroestrutura estudada na secção 4.1. A fluência mais elevada de prótons não foi suficiente para danificar a estrutura, o que revela

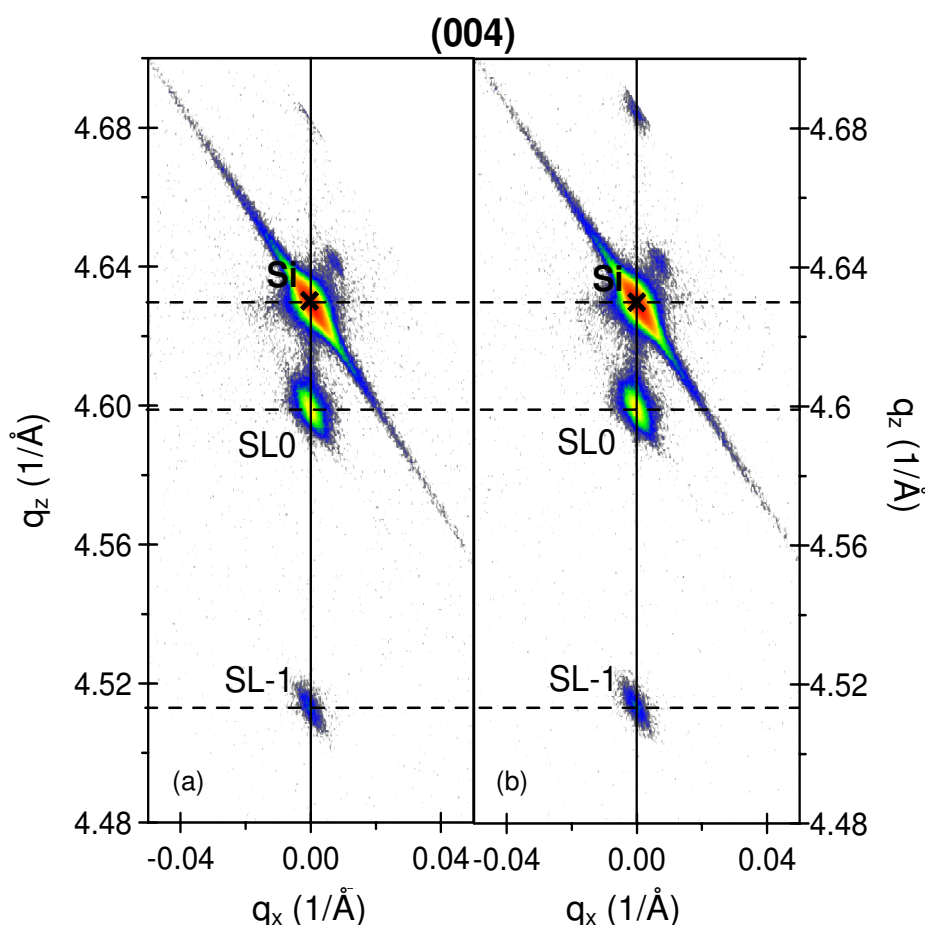


Figura 4.31 – RSM do plano simétrico (004) para a amostra #706b (a) tal como crescida e (b) irradiada com a maior fluência (2×10^{14} protões/cm²). Os picos de difracção do Si do substrato e da SL estão identificados por “Si” e “SL0, SL-1”, respectivamente.

que esta estrutura apresenta uma maior resistência à radiação do que a heteroestrutura estudada na secção 4.1, em que foi verificado que para a mesma dose de irradiação, o RSM apresentava diferenças significativas, relativamente ao mapa da amostra tal como crescida, denotando uma degradação da heteroestrutura.

Para completar a análise desta amostra em difracção de raios-X, foram efectuadas curvas de reflectometria (XRR) para a amostra #706b irradiada com a maior fluência de protões - 2×10^{14} protões/cm² (figura 4.32). No entanto, os resultados não revelaram diferenças significativas entre a curva de XRR da amostra tal como crescida e irradiada, permitindo confirmar que a estrutura da amostra #706b não foi danificada com a irradiação de protões.

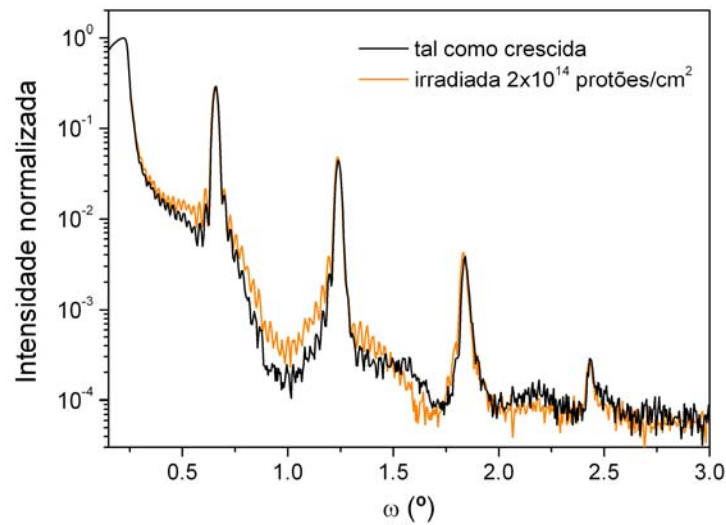


Figura 4.32 – Comparação entre as curvas de reflectometria para a amostra #706b tal como crescida e irradiada com a maior fluência de protões (2×10^{14} protões/cm²).

Retrodispersão de Rutherford

As medidas de RBS vieram confirmar a resistência, a nível estrutural, à irradiação com protões da heteroestrutura crescida na amostra #706b.

Os resultados de RBS mostraram que após a irradiação com maior fluência de protões, o espectro de RBS é idêntico ao da amostra tal como crescida (figura 4.33).

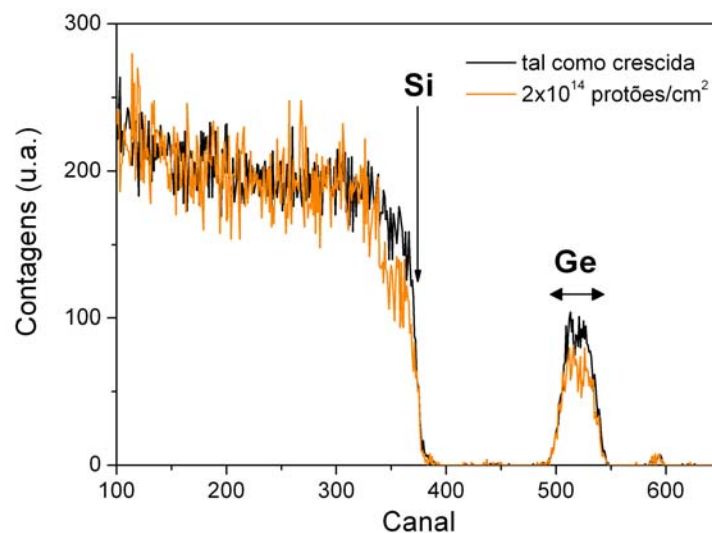


Figura 4.33 – Espectros de RBS para a amostra tal como crescida e irradiada com a maior fluência de protões (2×10^{14} protões/cm²).

Observa-se na figura 4.33 que apenas são verificadas pequenas diferenças a nível do sinal do Ge (pertencente à SL), sendo observada uma pequena diminuição nas contagens.

Fotoluminescência

Para estudar o efeito da irradiação com prótons na emissão óptica da amostra #706b, foram recolhidos espectros a baixa temperatura, para as amostras irradiadas com as diferentes fluências de prótons. Na figura 4.34 [27] é feita a sobreposição dos espectros

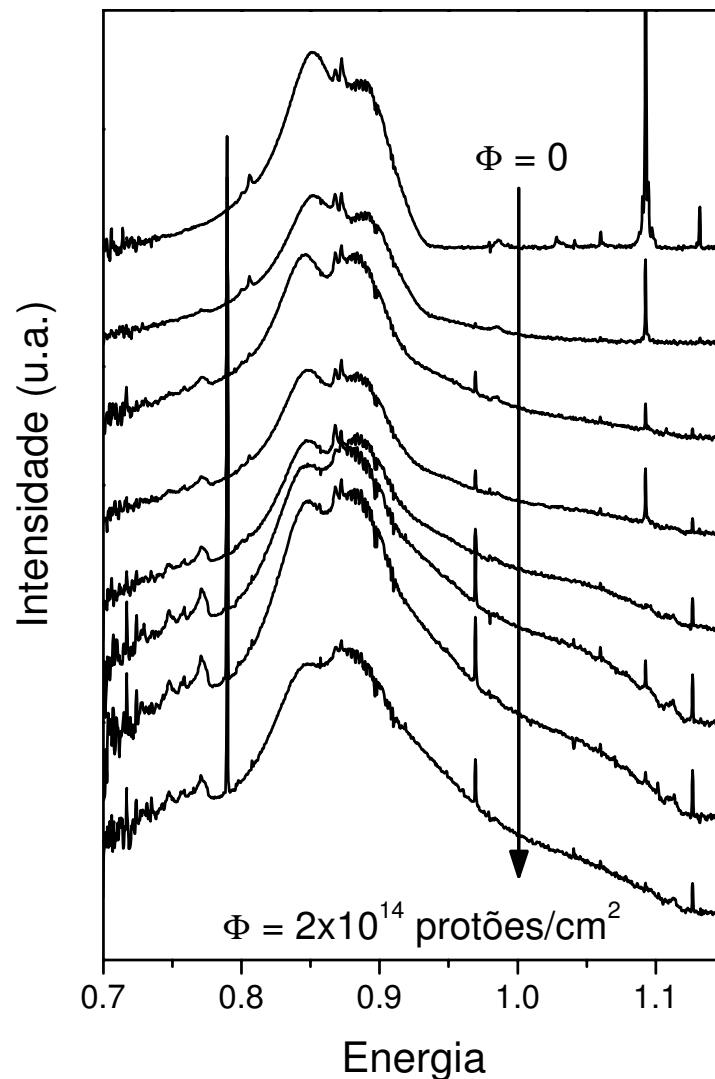


Figura 4.28 – Espectros de PL para as amostras tal como crescida e irradiadas. As fluências de prótons (Φ) são de 2×10^{12} , 5×10^{12} , 1×10^{13} , 2×10^{13} , 5×10^{13} , 1×10^{14} e 2×10^{14} prótons/cm². Todos os espectros foram medidos a uma temperatura de 5 K, e com uma potência de excitação de 2.4 mW com a linha de excitação de 488 nm.

obtidos e é comparada com o espectro tal como crescida ($\Phi = 0$). Nos espectros de PL observa-se que com o aumento da fluência (Φ), a intensidade relacionada com os defeitos provocados pela irradiação com prótons vai ficando mais intensa, sobrepondo-se à emissão das ilhas de Ge. No entanto, a banda relativa às ilhas de Ge (0.78 – 0.95 eV) continua visível mesmo para a maior fluência de prótons (2×10^{14} prótons/cm²). Estes resultados de PL estão de acordo com os obtidos na análise estrutural. Assim, verifica-se que a irradiação com prótons na gama de fluências estudada, danificou pouco a heteroestrutura na forma de uma super-rede contendo ilhas em cada camada de Ge.

4.2.4 – Conclusão

As medidas de XRD, XRR e de RBS/C permitiram efectuar uma caracterização estrutural da heteroestrutura, tendo sido determinado o período experimental da SL a partir das duas primeiras técnicas. Verificou-se uma concordância entre os valores obtidos. A partir das imagens de HRTEM foi possível identificar a formação de ilhas de Ge verticalmente ordenadas.

Os RSM da SL permitiram identificar, além do pico de difracção relacionado com o Si, os picos de difracção devido à SL (SL-1, SL0 e SL-1). A partir dos valores de ($q_x; q_z$) foi possível determinar o período da SL, tendo sido obtido um valor de 7.3 ± 0.4 nm. Este valor está concordante com o calculado a partir do ajuste às curvas de XRR (7.3 ± 0.5 nm). A presença das ilhas nos ajustes foi considerada de duas formas: inclusão de uma camada de mistura de Si e Ge ou a rugosidade na interface, tendo sido esta última a que melhor permitiu descrever a curva experimental.

As medidas de RBS/C mostraram o sinal de retrodispersão do Ge, assim como o do Si. No entanto, devido ao baixo período da SL, não foi possível distinguir as diferentes camadas de Ge, mesmo com ângulos de incidência rasantes. As curvas angulares para Si e para Ge têm uma forma semelhante o que sugere um alinhamento dos átomos de Si e Ge para a direcção estudada.

A caracterização por fotoluminescência permitiu identificar uma emissão situada na gama de energias de 0.78 – 0.95 eV, na qual foram identificadas três componentes, uma relacionada com defeitos e duas atribuídas à emissão com origem nas ilhas. Sobreposta a esta emissão surgem duas bandas de baixa intensidade relacionadas com deslocções (D1 e D2). A partir do estudo da intensidade de PL destas duas componentes em função da temperatura, foi determinada na região de temperaturas maiores, uma energia de

activação de 19 ± 4.7 meV. Este valor tem associado um erro elevado uma vez que resultam de um tratamento de espectros no qual a incerteza é relativamente grande.

A irradiação da SL com protões de com 2 MeV permitiu verificar a elevada resistência desta estrutura à irradiação. As medidas estruturais mostraram que após irradiação, mesmo com a maior fluência (2×10^{14} protões/cm²), a estrutura da SL não sofreu alterações significativas. Estes resultados foram confirmados a partir das medidas de PL tendo sido observada luminescência na gama de energias de 0.78 – 0.95 eV, que está relacionada com a emissão das ilhas de Ge, para a maior fluência de protões estudada.

Estes resultados mostraram que as ilhas de Ge embebidas numa SL apresentam uma maior resistência à irradiação do que as ilhas embebidas em estruturas de multicamadas (como a heteroestrutura estudada na secção 4.1).

4.3 – Referências

- [1] H. Presting, J. Konle, H. Kibbel e F. Banhart, *Physica E* **14** (2002) 249
- [2] E. K. Meyer, G. P. Fetcher, S. K. Sinha e I. K. Schuller, *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 6608
- [3] E. Koppensteiner, G. Bauer, H. Kibbel e E. Kasper, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 3489
- [4] A. Hesse, J. Stangl, V. Holý, G. Bauer, O. Kirfel, E. Müller e D. Grützmacher, *Mat. Sci. Eng. B* **101** (2003)
- [5] T. U. Schulli, M. Stoffel, A. Hesse, J. Stangl, R. T. Lechner, E. Wintersberger, M. Sztucki, T. H. Metzger, O. G. Schmidt e G. Bauer, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 035326
- [6] H. Okuda, S. Ochiai, K. Ito e Y Amemiya, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 2358
- [7] J. Stangl, A. Hesse, V. Holy, Z. Zhong, G. Bauer, U. Denker e O. G. Schmidt, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 2251
- [8] T. U. Schulli, M. -. Richard, G. Renaud, V. Favre-Nicolin, E. Wintersberger e G. Bauer, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 143114
- [9] A. Fonseca, N. A. Sobolev, J. P. Leitão, M. C. Carmo, N. Franco, H. Presting e A. D. Sequeira, *Mat. Sci. Forum* **455** (2004) 540
- [10] A. A. Darhuber, P. Schittenhelm, V. Holý, J. Stangl, G. Bauer e G. Abstreiter, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 15652
- [11] T. H. Metzger, I. Kegel, R. Paniago, A. Lorke, J. Peisl, J. Schulze, I. Eisele, P. Schittenhelm e G. Abstreiter, *Thin Solid Films* **336** (1998) 1
- [12] J. Stangl, A. Hesse, T. Roch, V. Holý, G. Bauer, T. Schuelli e T.H. Metzger, *Nuc. Inst. and Meth. B* **200** (2003) 11
- [13] Programa desenvolvido localmente “reflectometry”

- [14] Wei-Kan Chu, James V. Mayer, Marc-A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, 1978
- [15] N. P. Barradas, C. Jeynes e R. P. Webb, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 291
- [16] A. M. Siddiqui, A. P. Pathak, B. Sundaravel, A. K. Das, K. Sekar, B. N. De e B. M. Arora, *Nucl. Instr. and Meth. B* **412** (1998) 387
- [17] A. Fonseca, E. Alves, N. P. Barradas, J. L. Leitão, N. A. Sobolev, M. C. Carmo, A. I. Nikiforov and H. Presting, *Nucl. Instrum. And Meth. B* **249** (2006) 462
- [18] B. Holländer, S. Mantl, B. Strizker, H. Jorke e E. Kasper, *J. Mater. Res.* **4** (1989) 163
- [19] G. Davies, *Phys. Rep.* **176** (1989) 83
- [20] T. Baier, U. Mantz, K. Thonke, R. Sauer, F. Scäffler e H.-J. Herzog, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 15191
- [21] J. Wan, G. L. Jin, Z. M. Jiang, Y. H. Luo, J. L. Liu e K. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 1763
- [22] N. A. Sobolev, A. Fonseca, J. P. Leitão, M. C. Carmo, H. Presting e H. Kibbel, *Phys. Stat. Sol (c)* **0** (2003) 1267
- [23] Por exemplo: M. Larsson, A. Elfving, P. – O. Holtz, G. V. Hansson e W. – X. Ni, *Physica E* **16** (2003) 476
- [24] G. Davies, *Rep. Prog. Phys.* **44** (1981) 787
- [25] P. Boucaud, S. Sauvage, M. Elkurdi, E. Mercier, T. Brunhes, V. Le Thanh e D. Bouchier, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 155310
- [26] . A. Drozdov, A. A. Patrin e V. D. Tkachev, *Sov. Phys. JEPT Lett.* **23** (1976) 597
- [27] A Fonseca, N. A. Sobolev, J. P. Leitão, E. Alves, M. C. Carmo, N. D. Zakharov, P. Werner, A. A. Tonkikh e G. E. Cirlin, *J. Luminescence* **121** (2006) 417-420

CAPÍTULO 5 – Ilhas de Ge crescidas pelo modo de Volmer-Weber

Introdução	134
5.1 – Amostras	134
5.2 – Caracterização estrutural	135
5.2.1 – Difracção de raios-X	135
5.2.2 – Microscopia por efeito de túnel	137
5.2.3 – Retrodispersão de Rutherford e canalização iónica (RBS/C)	138
<i>Simulação das curvas de RBS</i>	<i>142</i>
<i>Canalização iónica</i>	<i>144</i>
5.3 – Caracterização óptica	149
5.3.1 – Fotoluminescência	149
<i>Tratamento por passivação</i>	<i>151</i>
<i>Variação com a temperatura</i>	<i>152</i>
5.4 – Conclusão	156
5.5 – Referências	157

Introdução

Como já foi referido, o crescimento de ilhas de pequenas dimensões e com baixa densidade de defeitos permite abrir novos horizontes para o desenvolvimento de dispositivos optoelectrónicos que operem à temperatura ambiente. As ilhas crescidas segundo o modo de crescimento de Volmer-Weber (VW) caracterizam-se por possuírem dimensões pequenas (diâmetros <10 nm) e com uma densidade elevada (1.8×10^{12} ilhas/cm²) [1,2], sendo por isso uma das formas de se crescerem ilhas com as características referidas. Além das suas dimensões reduzidas, estas ilhas caracterizam-se por crescerem directamente sobre o substrato. Neste modo de crescimento o Ge é depositado sobre uma camada ultrafina de um isolante [3], como o carbono [4,5], ou mais recentemente, filmes finos de SiO₂ [6,7]. No entanto, as ilhas de Ge crescidas segundo este modo de crescimento apresentam uma densidade de defeitos (como deslocações) mais elevada do que as ilhas crescidas segundo o modo de SK (caracterizadas no capítulo 4). Este facto justifica a investigação das condições de crescimento que minimizem a densidade de defeitos neste tipo de estruturas.

Neste capítulo, é feito o estudo de estruturas crescidas pelo modo de VW, utilizando difracção de raios-X (XRD), retrodispersão de Rutherford e canalização iónica (RBS/C), e fotoluminescência (PL). Medidas complementares de microscopia por efeito de túnel (STM) realizadas no âmbito de colaborações bilaterais atestam a existência de ilhas para a amostra com espessuras de Ge e de SiO₂ mais elevadas, corroborando os resultados obtidos por RBS/C e por PL.

5.1 – Amostras

As amostras estudadas neste capítulo foram crescidas no *Institute of Semiconductor Physics*, em Novosibirsk, Rússia, por epitaxia de feixe molecular (MBE). Uma camada de Si com 50 nm de espessura foi crescida em cima de um substrato de Si com orientação (100). Posteriormente foi depositada uma camada ultrafina de SiO₂ antes da deposição da camada de Ge. A camada de SiO₂ foi formada a partir da oxidação a uma pressão de

oxigénio de 2×10^{-5} Pa, a uma temperatura de 400 °C durante 3 minutos (para a formação de uma monocamada (ML)). Seguidamente a camada de Ge foi depositada a uma temperatura de 550 °C com uma taxa de deposição de aproximadamente 0.1 nm em 20 segundos. Finalmente, foi depositada uma camada superficial de Si, com uma espessura de 100 nm, a uma temperatura de 500 °C. O Ge foi crescido com espessuras nominais de 0.3, 0.6 e 0.9 nm, e o SiO₂ com espessuras nominais de 0.5, 0.75 e 1 ML (figura 5.1).

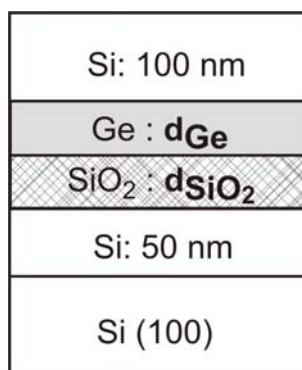


Figura 5.1 – Estrutura nominal das amostras estudadas. As espessuras nominais das camadas de Ge e de SiO₂ são de 0.3, 0.6 e 0.9 nm, e 0.5, 0.75 e 1 ML, respectivamente.

Após o crescimento, as amostras foram sujeitas a passivação numa atmosfera de hidrogénio durante 15 minutos a uma temperatura de ~ 100 °C num reactor de deposição química a vapor (CVD). A passivação promove a ligação do hidrogénio aos defeitos tornando-os dessa forma não activos em termos de recombinação de portadores de carga. Desta forma, o efeito da passivação permite aumentar a captura de excitações/portadores de carga por parte dos centros, nos quais se incluem os radiativos e, em particular, as ilhas de Ge.

5.2 – Caracterização estrutural

5.2.1 – Difracção de raios-X

Os resultados experimentais obtidos por difracção de raios-X foram semelhantes para todas as amostras consideradas. Neste sentido, vamos apresentar unicamente os dados obtidos para a amostra com 1 ML de SiO₂ e com 0.9 nm de Ge. Para o efeito foram registados RSM do plano assimétrico (224) tal como é apresentado na figura 5.2. Por forma a possibilitar uma maior sensibilidade na região onde se deve situar o pico do Ge, o RSM nesta figura resulta da sobreposição de dois mapas: o primeiro correspondente à parte superior do mapa, com q_z entre 4.5 e 4.65 Å⁻¹ e o segundo correspondente à parte

inferior com q_z entre 4.4 e 4.5, obtido com tempo de aquisição superior. Os resultados obtidos revelam unicamente a presença do pico de difracção devido ao Si presente na amostra não tendo sido observado o pico de difracção relacionado com o Ge contido na amostra. A ausência deste pico resulta da limitação do difractómetro ao nível das geometrias permitidas uma vez que este tipo de amostras com camadas muito finas deve ser estudado com geometrias de incidência rasante. Note-se que a geometria de incidência rasante caracteriza-se por utilizar ângulos de incidência na ordem dos 0.2 a 1.5° [8] (em que o feixe de entrada e de saída permitem realizar difracção dos planos de rede perpendiculares à superfície), enquanto que o difractómetro utilizado apenas permite medidas com geometria coplanar, em que o feixe incidente e difractado pertencem ao plano da normal à superfície. Na literatura, vários autores [8] mostraram a possibilidade de serem efectuados estudos em amostras com camadas de dimensões próximas das consideradas utilizando geometria de incidência rasante.

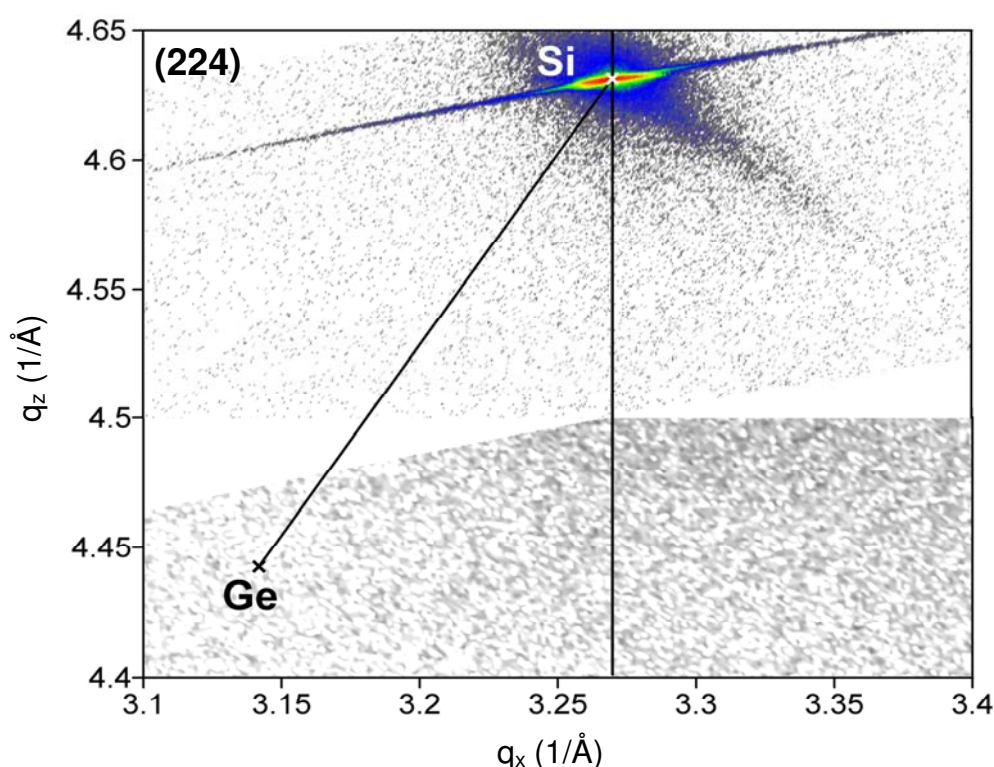


Figura 5.2 – RSM para o plano assimétrico (224) da amostra com 1 ML de SiO_2 e 0.9 nm de Ge. A parte inferior do mapa foi tirada com um tempo de aquisição superior ao da parte superior do mapa para ver se era possível observar difracção relativa ao Ge. A linha vertical indica a linha de deformação total e a linha que une o pico de difracção do Si com a posição teórica do pico de difracção do Ge indica a linha de relaxação total.

Pelo facto de o pico de Ge não ter sido observado nos mapas medidos foi efectuado o cálculo da posição na qual o mesmo deveria surgir. Dependendo da tensão existente dentro da amostra o pico deveria surgir entre as linhas de deformação e de relaxação totais. Estas duas linhas estão representadas na figura 5.2. A posição teórica deste pico de difracção (q_x, q_z) foi determinado utilizando as expressões (para uma rede cúbica), e está representado na figura 5.2:

$$q_x = \frac{2\pi\sqrt{h^2 + k^2}}{a}; \quad q_z = \frac{2\pi l}{c} \quad (5.1)$$

considerando que a e c são as constantes de rede paralela e perpendicular à superfície, respectivamente. O plano de difracção é definido pelas direcções (00l) e (hk0).

Tal como referido anteriormente, estes resultados mostram a limitação do difractómetro utilizado para o estudo de estruturas com espessuras da ordem das estudadas neste capítulo.

5.2.2 – Microscopia por efeito de túnel

Uma das técnicas que permite visualizar as ilhas de Ge e determinar o seu tamanho, densidade e morfologia, é a microscopia por efeito de túnel (STM). Neste sentido, foram recolhidas imagens de STM antes da deposição da camada superficial de 100 nm de Si. As imagens de STM apresentadas na tese foram obtidas no *Institute of Semiconductor Physics*, em Novosibirsk, Rússia.

Na figura 5.3 são apresentadas imagens de STM para as amostras com 1 ML de SiO₂ e para diferentes espessuras de Ge. Tal como é observado na figura, para uma espessura de 0.3 nm da camada de Ge não se verifica a formação de ilhas de Ge, sendo observada uma superfície com alguma rugosidade. Com o aumento da espessura da camada de Ge, para 0.6 nm, são observadas ilhas com diferentes tamanhos, e uma densidade de ilhas de aproximadamente 2.1×10^{11} ilhas/cm² [10]. Para a amostra com uma espessura da camada de Ge de 0.9 nm, verifica-se que a densidade de ilhas aumenta para aproximadamente 2.5×10^{11} ilhas/cm² [10] sendo igualmente observada uma maior uniformidade do tamanho das ilhas crescidas.

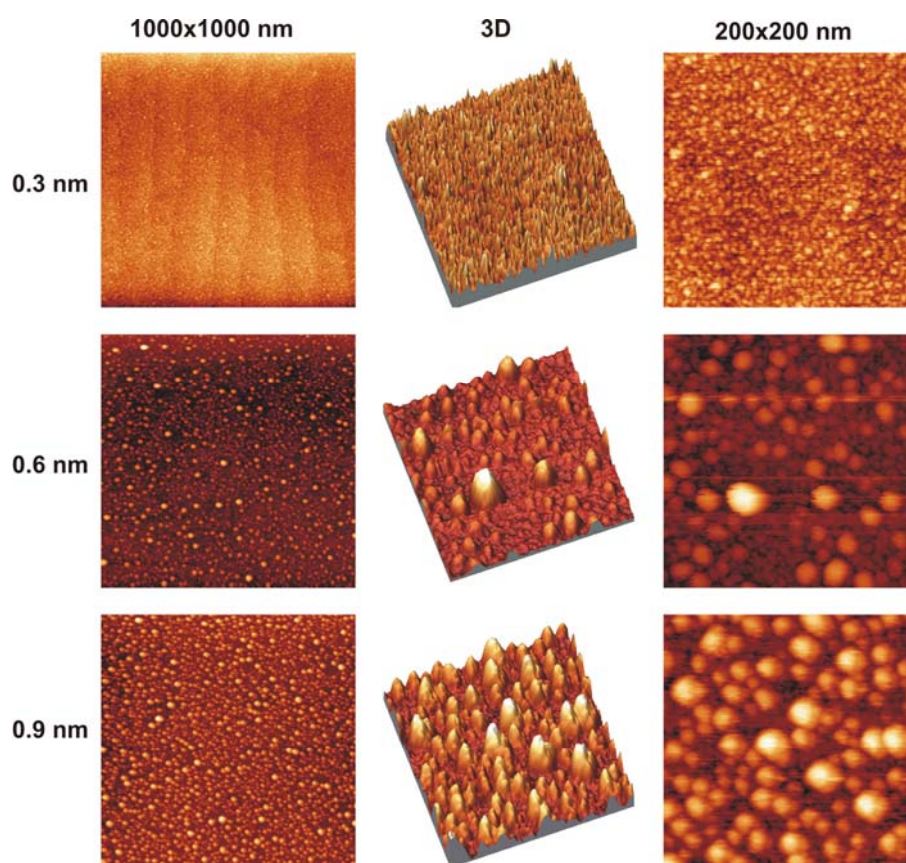


Figura 5.3 – Imagens de STM para as amostras com espessuras de 1 ML de SiO_2 e com 0.3, 0.6 e 0.9 nm de Ge (imagens gentilmente cedidas pelo Doutor A. I. Nikiforov, do *Institute of Semiconductor Physics*, em Novosibirsk, Rússia). As imagens 3D são apresentadas apenas para uma melhor visualização das ilhas crescidas.

5.2.3 – Retrodispersão de Rutherford e canalização iónica (RBS/C)

Com o objectivo de discutir a formação de ilhas de Ge, nas amostras consideradas neste capítulo, e de estudar as possíveis tensões existentes na camada de Ge, foram efectuadas medidas de retrodispersão de Rutherford e canalização iónica (RBS/C). Com esta análise pretendeu-se igualmente estudar a qualidade cristalina da camada de Ge depositada, assim como a influência da camada de SiO_2 no filme de Ge, e possível formação de ilhas.

Para as medidas de RBS/C, foram adquiridos espectros de RBS com o feixe incidente alinhado segundo as direcções cristalográficas principais ($\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$) e ainda segundo direcções aleatórias.

No sentido de descrever melhor a informação que os espectros de RBS nos podem dar sobre o conjunto de amostras em análise neste capítulo, começamos a apresentação de resultados pela análise do espectro da amostra com as maiores espessuras das camadas de SiO_2 e de Ge, 1 ML e 0.9 nm, respectivamente. Na figura 5.4 estão representados três espectros de RBS, um obtido para o alinhamento segundo o eixo $\langle 110 \rangle$ (curva representada a cinzento) e dois outros obtidos segundo direcções aleatórias (linha a cheio para uma inclinação de 44.9° e a linha com pontos para um ângulo de inclinação de 78°). Nos espectros apresentados na figura podem-se identificar o sinal do Si do substrato (com início no canal 495) e os picos de retrodispersão do Ge (picos centrados nos canais 685 e 580, para as direcções aleatórias de 44.9° e 78.0° , respectivamente). Estes últimos foram ampliados 3 vezes devido à sua baixa intensidade, pelo facto da camada de Ge depositada na amostra ser muito fina (número de centros dispersores baixo). Além dos picos anteriores, observa-se um outro centrado no canal 465, no espectro segundo a direcção $\langle 110 \rangle$, o qual tem origem na camada de SiO_2 , a qual não possui um arranjo cristalino. Devido à natureza policristalina desta camada, os átomos de Si nela contidos vão estar fora das posições da rede do Si, e por conseguinte,

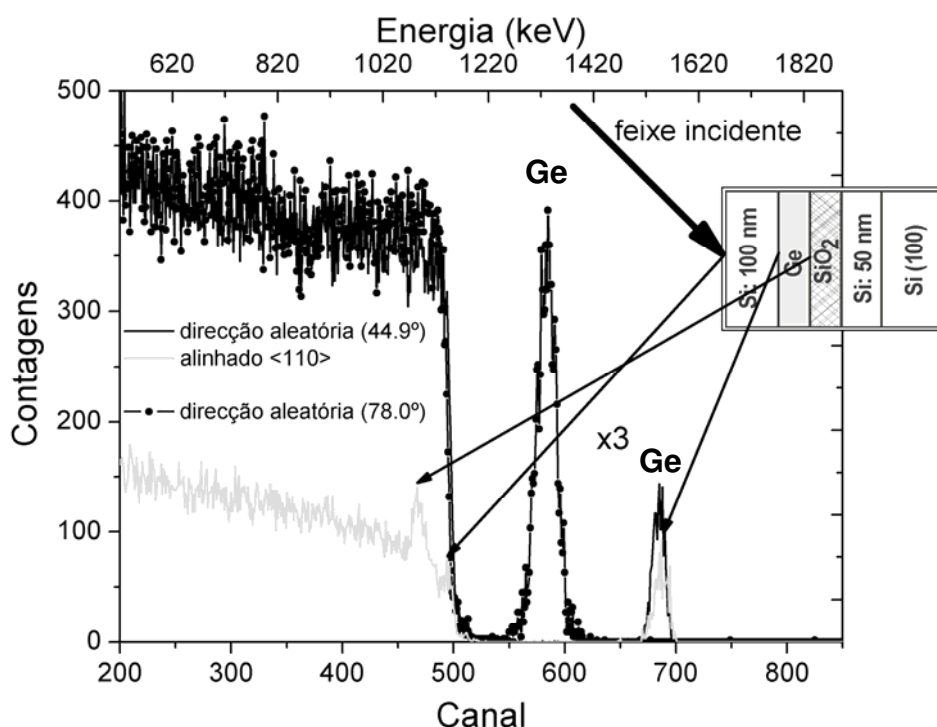


Figura 5.4 – Espectros de RBS para a amostra mais espessa (1 ML de SiO_2 e 0.9 nm de Ge). Estão representados um espectro tirado segundo uma direcção aleatória, um alinhado segundo a direcção $\langle 110 \rangle$, e compara-se com um espectro segundo uma direcção aleatória a um ângulo superior (78°).

o feixe é retrodisperso por esses átomos que se encontram no caminho do feixe alinhado, contribuindo para um aumento do número de contagens de partículas retrodispersas. Por outro lado, a eventual presença de ilhas de Ge também pode contribuir para deslocar os átomos de Si das suas posições da rede, contribuindo para um aumento das contagens das partículas retrodispersas (aumento da descanalização). Verifica-se que para as amostras com espessuras inferiores a 0.9 nm de Ge e a 1 ML de SiO₂, o pico de descanalização situado no canal 465 apresenta uma intensidade inferior, sendo mesmo inexistente para as amostras com as camadas com espessuras de 0.3 nm de Ge e 0.5 ML de SiO₂, como é mostrado na figura 5.5.

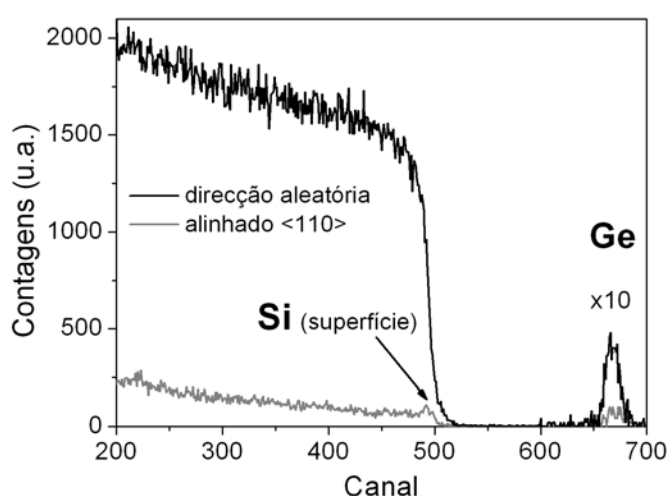


Figura 5.5 – Espectros de RBS para a amostra com 0.5 ML de SiO₂ e 0.3 nm de Ge. Estão representados um espectro tirado segundo uma direcção aleatória e um espectro alinhado segundo a direcção <110>.

Por último, surge um outro pico de descanalização, centrado no canal 495, o qual tem origem no desarranjo cristalino dos átomos de Si localizadas à superfície da amostra, resultante da camada de óxido formada à superfície (contacto com a atmosfera).

Na figura 5.4 está inserida a estrutura da amostra no sentido de ilustrar a origem de cada um dos picos de retrodispersão discutidos anteriormente.

Tal como se observa na figura 5.4, além dos picos já identificados, não é observado o pico relativo aos átomos de oxigénio presentes na camada ultrafina de SiO₂. Para esta ausência podem contribuir dois factores. Em primeiro lugar, o facto da camada depositada de SiO₂ ter espessuras baixas (0.5 a 1 ML), o que se traduz num baixo número de centros de retrodispersão. Em segundo lugar, o facto de o número atómico do oxigénio ser inferior (6) ao do Si (14) e do Ge (32), implica uma secção eficaz muito

menor (equação 3.7) reduzindo a sensibilidade para este elemento, motivo pelo qual não é observado no espectro (ver figura 5.4).

Comparando os dois espectros recolhidos segundo as duas direcções aleatórias (ângulos de 44.9° e 78°, na figura 5.4) verifica-se que o sinal do Ge aparece para canais/energias diferentes, apresentando um desvio para menores energias com o aumento do ângulo de inclinação (θ - ângulo entre a normal à superfície e o feixe de partículas incidente). Este desvio deve-se ao aumento do percurso das partículas dentro da amostra, com o aumento do ângulo, como já foi discutido no capítulo anterior. A espessura da camada de Si depositada posteriormente à camada de Ge pode ser obtida a partir da energia perdida pelas partículas do feixe que é determinada pelo deslocamento em energia do perfil do Ge, para diferentes ângulos de inclinação. A espessura desta camada de Si pode ser determinada utilizando a seguinte equação:

$$\Delta E = [S] t \quad (5.2)$$

em que ΔE é o deslocamento em energia, $[S]$ é a energia perdida por cada partícula e t a espessura da camada. Neste caso, pode ser determinado um valor para a espessura da camada de Si, de ~ 120 nm.

No espectro da figura 5.4, verifica-se igualmente que para esta amostra o sinal do Ge alinhado (a cinza) é da ordem de grandeza do sinal do Ge no espectro segundo a direcção aleatória (44.9°, linha a preto). Este facto sugere que um número significativo de átomos de Ge estão segundo direcções aleatórias, provocando desta forma um aumento do número de contagens no pico de retrodispersão do Ge no espectro obtido para a amostra alinhada segundo a direcção $\langle 110 \rangle$.

Para toda a série de amostras, foram tirados espectros de RBS com as amostras alinhadas segundo as principais direcções cristalográficas. Desta forma pretendeu-se estudar a evolução do espectro de RBS com a espessura das camadas depositadas de SiO_2 e de Ge.

Na figura 5.5 estão representados um espectro para a amostra com 0.5 ML de SiO_2 e 0.3 nm de Ge alinhada segundo a direcção $\langle 110 \rangle$ e segundo uma direcção aleatória. Verifica-se uma alteração da forma do espectro de RBS com a diminuição das espessuras das camadas de SiO_2 e de Ge. Para esta espessura de Ge (0.3 nm) verifica-se que o sinal devido ao Ge apresenta pouca intensidade, quando comparado com o mesmo sinal segundo uma direcção aleatória. Esta diferença de intensidades sugere que os átomos de Ge estão alinhados com a rede do Si. À medida que a espessura da camada de Ge aumenta (0.3 \rightarrow 0.9 nm), o sinal do Ge, no espectro obtido segundo

<110>, aumenta de intensidade, devido ao crescente aumento da desordem provocada pela incorporação de mais átomos de Ge.

Simulação das curvas de RBS

Com base no programa IBA Data Furnace NDF v7.8c [9], foram efectuadas simulações aos espectros obtidos segundo direcções aleatórias para duas amostras: com camadas de 1 ML de SiO₂ e 0.3 nm de Ge e com camadas de 1 ML de SiO₂ e 0.9 nm de Ge. Para os ajustes foram consideradas duas situações: na primeira foi considerada a ausência de ilhas, ou seja, considerando apenas camadas volúmicas de Si e de Ge; na segunda foi simulada a presença de ilhas de Ge com forma cilíndrica com 5 nm de raio e 5 nm de altura [10].

Para o espectro da amostra com 1 ML de SiO₂ e 0.3 nm de Ge, as simulações com a inclusão de ilhas não permitiram descrever o espectro experimental, pois, como se verifica na figura 5.6, com a inclusão das ilhas, o topo da curva simulada fica abaixo da curva experimental enquanto que as caudas laterais permitem descrever a curva experimental. Por outro lado, as simulações sem a inclusão de ilhas permite descrever o pico experimental do Ge. Assim, este resultado parece não fornecer qualquer indicação para a formação de ilhas nesta amostra.

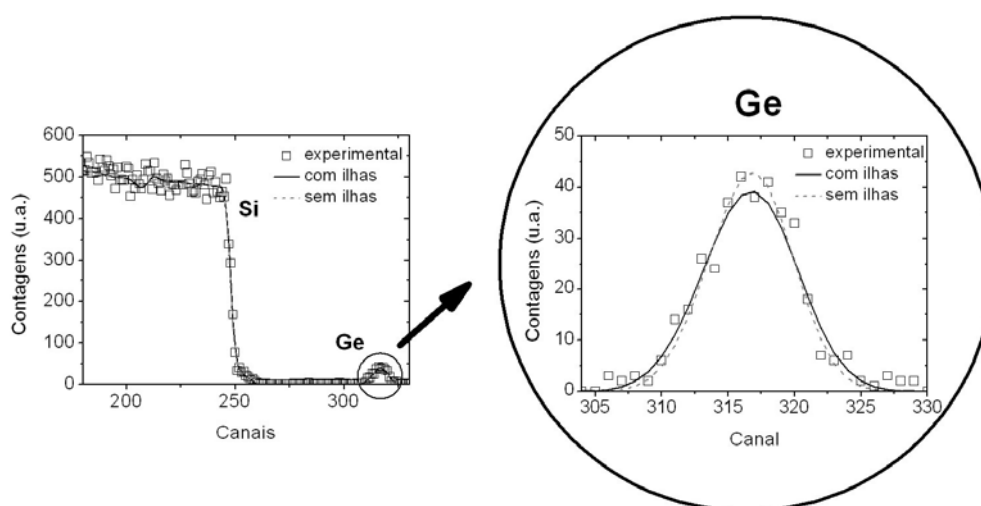


Figura 5.6 – Espectro de RBS experimental, e os dois ajustes efectuados, para a amostra com 1 ML de SiO₂ e 0.3 nm de Ge. A linha a cheio representa a inclusão de ilhas de Ge, e a linha a pontilhado, sem a inclusão de ilhas, nas simulações.

Para a amostra com 1 ML de SiO_2 e 0.9 nm de Ge, as simulações estão indicadas na figura 5.7. Como se verifica pelo pormenor do sinal do Ge, a curva de ajuste considerando camadas volúmicas de Ge (sem inclusão de ilhas), é mais estreita do que a largura do pico experimental, e o máximo do sinal encontra-se acima dos resultados experimentais. Verifica-se igualmente que as caudas laterais do ajuste se encontram abaixo dos resultados experimentais. Por outro lado, quando é considerada a presença das ilhas de Ge, o ajuste ao pico de retrodispersão é consideravelmente melhor. Estes resultados suportam a existência de ilhas nesta amostra. A partir da área do pico de

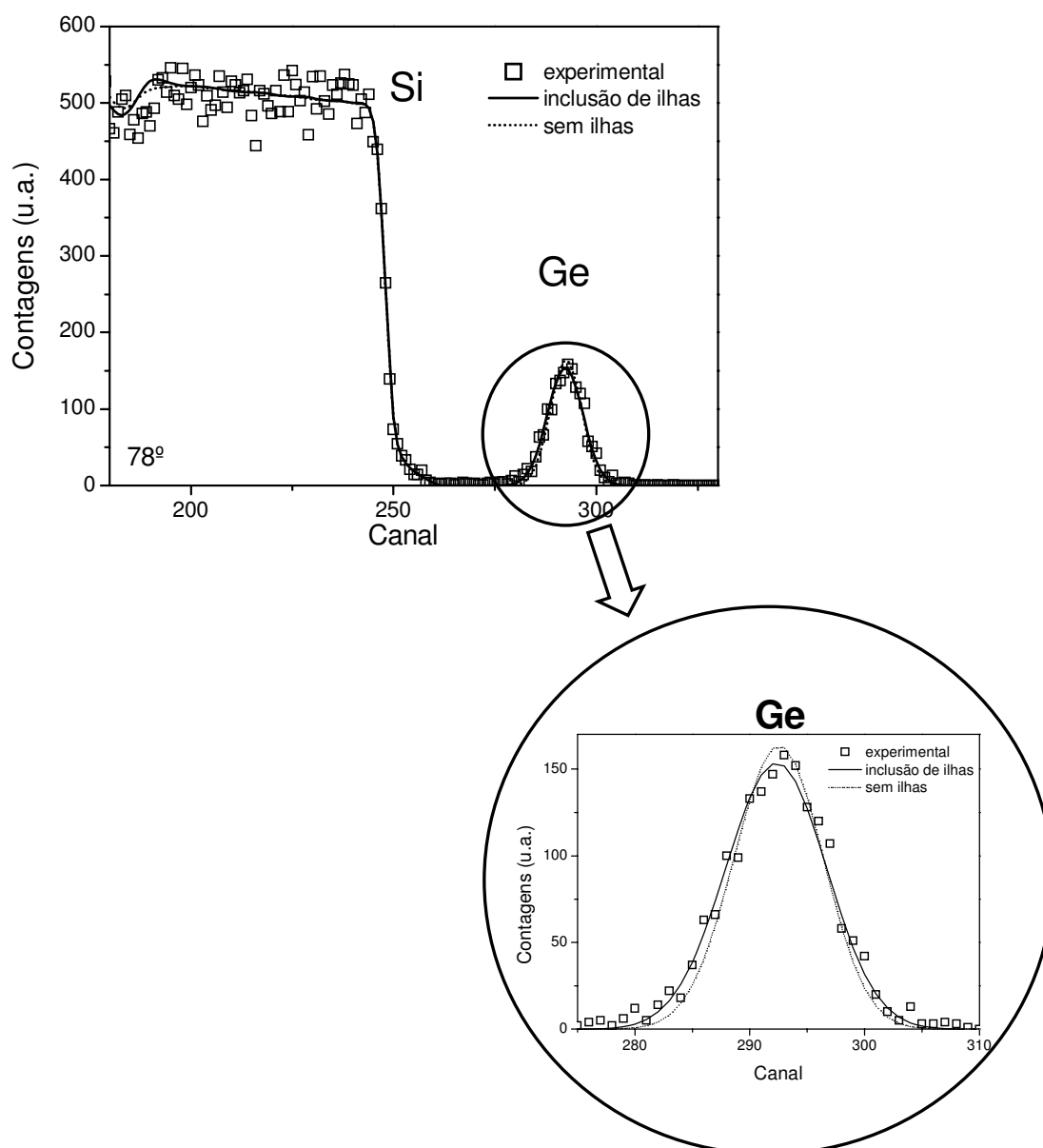


Figura 5.7 – Espectro de RBS experimental, e os dois ajustes efectuados, para a amostra com 1 ML de SiO_2 e 0.9 nm de Ge. A linha a cheio representa a inclusão de ilhas de Ge, e a linha a pontilhado, sem a inclusão de ilhas, nas simulações.

retrodispersão do sinal do Ge é possível determinar a densidade de Ge na referida camada. Assim, a partir da expressão $Nt = \Delta E / [\varepsilon_0]$, em que $[\varepsilon_0]$ é a perda de energia e ΔE é a largura a meia altura do pico de retrodispersão, pode-se determinar a densidade de átomos de Ge presentes na camada. Desta forma, para esta amostra, pode ser determinado um valor de 5.09×10^{15} atm/cm².

Canalização iónica

Com o objectivo de completar os resultados experimentais obtidos através dos espectros de RBS, foram realizadas experiências de canalização iónica. A partir dos varrimentos angulares é possível comparar os rendimentos mínimos (χ_{\min}) e as larguras a meia altura ($\psi_{1/2}$) das curvas relacionadas com os átomos de Ge, com as curvas relacionadas com os átomos de Si (do substrato e da camada superficial). Desta forma, foram efectuados varrimentos angulares segundo as principais direcções cristalográficas ($\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$) para as diferentes amostras, sendo apresentados os resultados experimentais relativos às amostras mais ilustrativas da série. Mediram-se amostras com 1 ML de SiO₂ e com 0.9 nm de Ge.

Na figura 5.8(a) é feita uma comparação entre os varrimentos angulares em torno da direcção cristalográfica $\langle 110 \rangle$ para as amostras com uma espessura 1 ML de SiO₂ e para diferentes espessuras de Ge (0.3, 0.6 e 0.9 nm). Para a amostra com 0.3 nm verifica-se que as curvas angulares relativas aos átomos de Ge e aos átomos de Si, do substrato e da superfície, são coincidentes. Verifica-se igualmente que o χ_{\min} da curva de Ge é semelhante ao χ_{\min} da curva do Si, apresentando um valor muito baixo ($<10\%$). A partir destes resultados pode-se dizer que os átomos de Ge estão em posições idênticas às dos átomos de Si, verificando-se um crescimento pseudomórfico. Tendo em conta este crescimento, pode-se afirmar que não existe evidência para a formação de ilhas de Ge para esta amostra.

Com o aumento da espessura da camada de Ge de 0.3 nm para 0.9 nm, verifica-se um aumento do valor do χ_{\min} da curva para os átomos de Ge relativamente ao χ_{\min} da curva para os átomos de Si do substrato, de $\sim 7\%$ para 48% (figura 5.9(a)). Este aumento do χ_{\min} das curvas de Ge está relacionado com o crescente aumento do número destes átomos que estão desalinhados com os átomos de Si do substrato. Verifica-se igualmente que a curva relativa aos átomos de Ge altera a sua forma, sendo assim evidente um aumento do $\psi_{1/2}$ da curva de Ge, quando comparada com o $\psi_{1/2}$ da curva

relativa ao Si do substrato (figura 5.9(b)). É observado, também, um aumento da assimetria das curvas angulares do Ge, facto este que está relacionado com o aumento das tensões induzidas pelo aumento da espessura da camada de Ge depositado e com o possível aparecimento das ilhas de Ge.

Com base no modelo proposto por Lindhard [11], é possível determinar teoricamente o valor de $\psi_{1/2}$ para camadas compostas por um único elemento, e materiais volúmicos

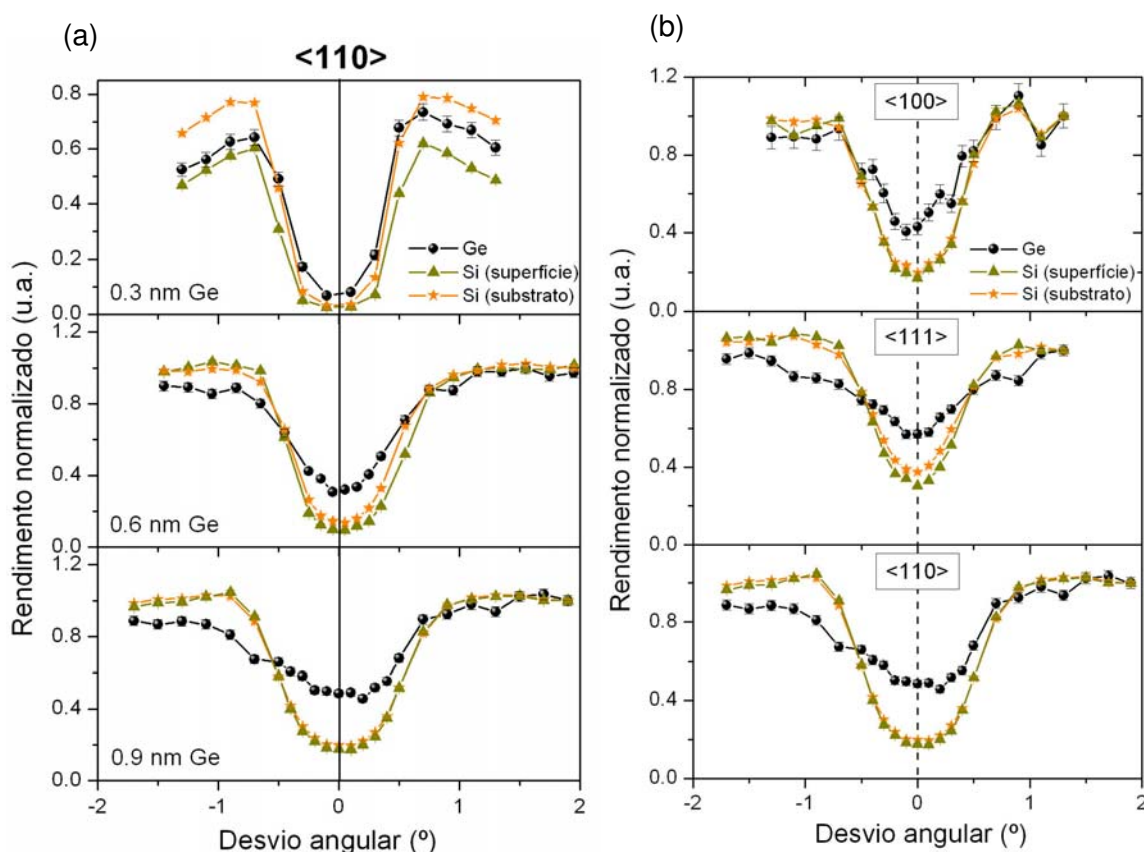


Figura 5.8 – Varrimentos angulares para (a) amostras com 1 ML de SiO_2 e com diferentes espessuras de Ge e (b) segundo diferentes eixos, para a amostra com espessuras de 1 ML e 0.9 nm de SiO_2 e de Ge, respectivamente.

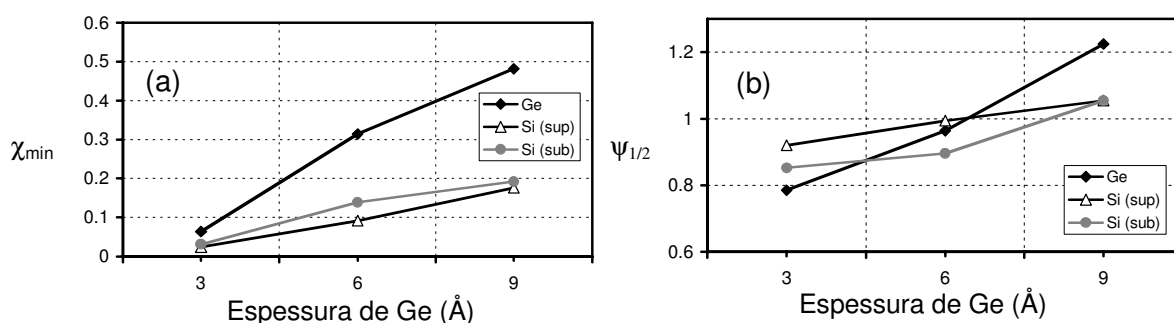


Figura 5.9 – Gráficos do (a) rendimento mínimo e da (b) largura a meia altura ($\psi_{1/2}$), em função da espessura da camada de Ge, para as amostras com uma espessura de 1 ML de SiO_2 .

(equação 3.26). Este cálculo foi efectuado para as curvas de Ge para as amostras com 1 ML de SiO₂ e 0.3 e 0.9 nm de Ge e para a direcção cristalográfica <110>, sendo os valores obtidos comparados com os experimentais na tabela 5.1. Verifica-se que os valores experimentais de $\psi_{1/2}$, para a amostra com uma camada de Ge com 0.3 nm de espessura, são próximos dos valores calculados teoricamente, o que indica que a camada de Ge foi crescida pseudomorficamente com os átomos de Si do substrato. No entanto, verifica-se que com o aumento da espessura da camada de Ge (para 0.9 nm) o valor de $\psi_{1/2}$ aumenta. Esta diferença dos valores pode indiciar a presença das ilhas de Ge para esta amostra, encontrando-se uma fracção significativa de átomos de Ge em posições deslocadas relativamente à rede cristalina do Si do substrato.

Tabela 5.1 – Comparação entre o $\psi_{1/2}$ teórico e experimentais para as amostras com 1 ML de SiO₂ e 0.3 e 0.9 nm de Ge.

Eixo	$\psi_{1/2}$ (°) - Experimental		$\psi_{1/2}$ (°) - Teórico
	0.3 nm	0.9 nm	
<110>	0.83	1.27	0.87

Na figura 5.8(b) verifica-se para a amostra com 1 ML de SiO₂ e 0.9 nm de Ge e para as diferentes direcções cristalográficas, que a curva angular relacionada com o Ge altera a sua forma, o que denota alguma estrutura na camada de Ge, que pode estar relacionada com a formação das ilhas de Ge.

A influência da espessura da camada de Ge no percurso do feixe, dentro da amostra, pode ser representada como na figura 5.10. Para uma espessura de 0.3 nm de Ge (figura 5.10(a)), verifica-se que o feixe não sofre alteração significativa no seu percurso, o que quer dizer que os átomos de Ge se encontram em posições substitucionais dos átomos de Si, existindo poucas partículas retrodispersas pelos átomos de Ge, resultando num rendimento mínimo baixo. Desta forma, pode-se falar num crescimento pseudomórfico da camada de Ge. Por outro lado, a figura 5.10(b) mostra que, com uma espessura de 0.9 nm de Ge, o feixe sofre uma alteração no seu percurso ao passar pela camada de Ge, verificando-se uma consequente descanalização do feixe. Esta descanalização provoca um aumento das partículas retrodispersas pelos átomos de Ge, que neste caso estão deslocadas das posições substitucionais dos átomos de Si da rede. Desta forma, o rendimento mínimo das curvas dos átomos de Ge será mais elevado, quando comparado com o rendimento mínimo das curvas dos átomos de Si.

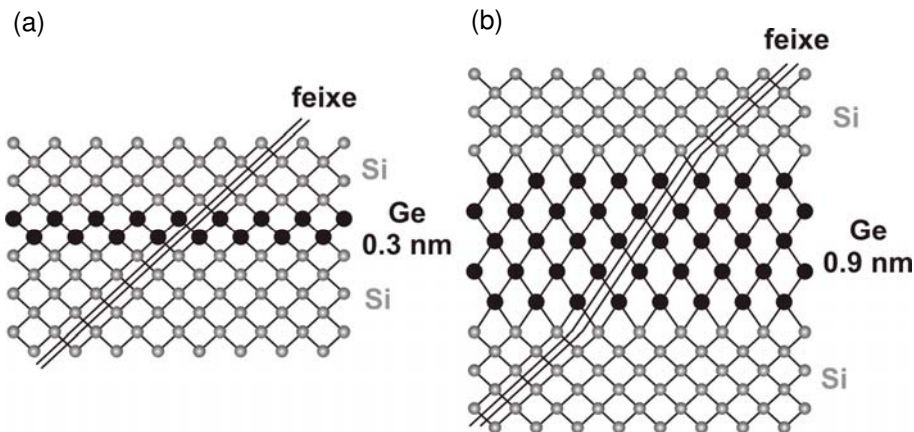


Figura 5.10 – Desenho esquemático da influência da espessura da camada de Ge, no percurso do feixe de incidência. Camada de Ge com (a) 0.3 nm (~2ML) e (b) 0.9 nm (~5ML) de espessura.

As curvas angulares obtidas para as amostras com 0.9 nm de espessura da camada de Ge e com diferentes espessuras de SiO₂ (0.5, 0.75 e 1 ML) estão representadas na figura 5.11(a). A variação da camada de SiO₂ permite estudar a influência que esta camada exerce na camada de Ge depositada. Com o aumento da espessura da camada

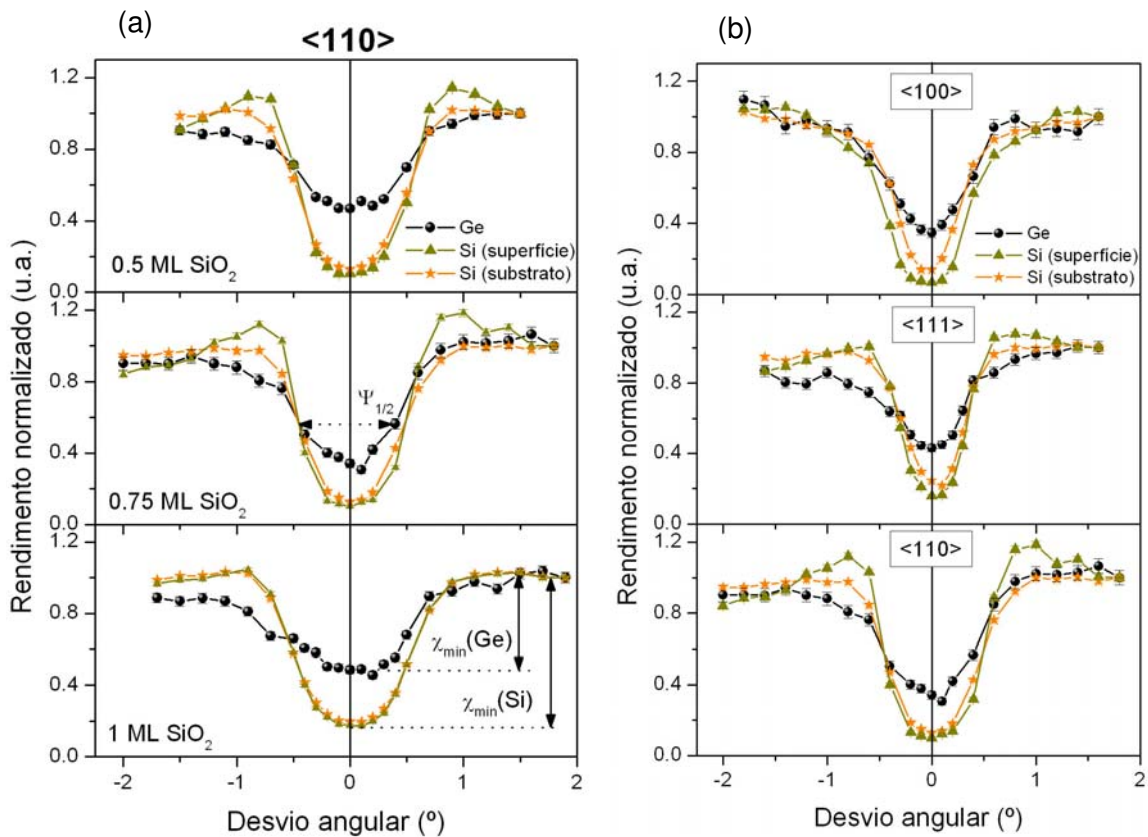


Figura 5.11 – Varrimentos angulares para (a) amostras com 0.9 nm de Ge e com diferentes espessuras de SiO₂ e (b) segundo diferentes eixos, para a amostra com espessuras de 0.75 ML e 0.9 nm de SiO₂ e de Ge, respectivamente.

de SiO_2 é observada uma alteração da forma da curva angular relacionada com os átomos de Ge. A curva vai-se tornando cada vez mais assimétrica à medida que se aumenta a espessura da camada de SiO_2 , sendo observada uma maior diferença entre as curvas de Ge, quando se comparam os varrimentos angulares da amostra com 0.5 ML de SiO_2 com os da amostra com 1 ML de SiO_2 . Convém referir que, como se está a falar em variações de espessuras inferiores a 1 ML, pode advir do processo de crescimento que as espessuras reais não sejam iguais às nominais, e que por isso, tanto o valor do rendimento mínimo (figura 5.12(a)), como o da largura a meia altura (figura 5.12(b)), não aumentem significativamente com a espessura de SiO_2 . Esta pode ser a justificação para o comportamento expresso na figura 5.12 para a amostra com 0.75 ML da camada de SiO_2 .

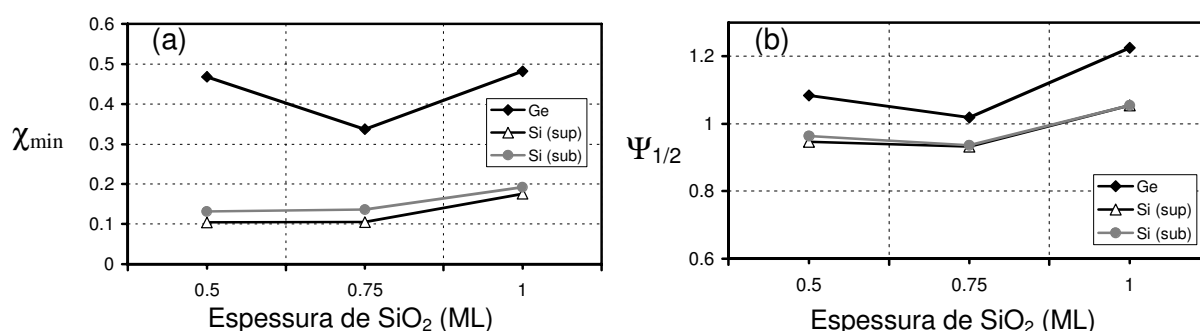


Figura 5.12 – Gráficos do (a) rendimento mínimo e da (b) largura a meia altura ($\Psi_{1/2}$), em função da espessura da camada de SiO_2 , para as amostras com uma espessura de 0.9 nm de Ge.

Na figura 5.11(b) mostram-se os varrimentos angulares para a amostra com 0.75 ML de SiO_2 e com espessura de Ge de 0.9 nm, para os três eixos cristalográficos. Apesar de se observar alguma assimetria nas curvas de Ge, para as três direcções consideradas, e de os valores de χ_{\min} para as curvas de Ge serem superiores aos observados para as curvas de Si, estas variações não são tão notórias quanto as observadas para as curvas relativas à amostra com 1 ML de SiO_2 e com espessura de Ge de 0.9 nm. Assim, não é tão evidente a possibilidade de formação de ilhas para esta amostra.

Os resultados dos varrimentos angulares obtidos para a amostra com 0.3 nm de Ge e 1 ML de SiO_2 (ilustrados pelas curvas angulares obtidas para $\langle 110 \rangle$ na figura 5.8 (a)), excluem a formação de ilhas nesta amostra. Este resultado está de acordo com as simulações efectuadas. Por outro lado, os resultados dos varrimentos angulares e as simulações efectuadas para a amostra com 0.9 nm de Ge e 1 ML de SiO_2 , permitem prever a existência de ilhas de Ge. Estes resultados estão de acordo com os que foram obtidos a partir dos ajustes das curvas de RBS.

Tal como discutido no capítulo 4, os resultados anteriores mostram que as técnicas de RBS/canalização iónica são bastante úteis no estudo de estruturas quânticas de baixa dimensão baseadas no sistema Si/Ge.

5.3 – Caracterização óptica

5.3.1 – Fotoluminescência

Para a caracterização por fotoluminescência (PL), foi efectuado um estudo de todas as amostras em função do comprimento de onda de excitação e da temperatura de medição. Este estudo foi repetido para as amostras após a passivação por hidrogénio.

A variação do comprimento de onda de excitação não se traduziu em qualquer efeito no espectro de PL, uma vez que para diferentes comprimentos de onda (linhas do laser de Ar^+) verificou-se que o espectro se mantinha idêntico. Como as amostras em estudo possuem espessuras muito finas, apresentando uma espessura total de aproximadamente 160 nm, e como as linhas do laser de Ar^+ de 488 e 514 nm permitem um estudo em profundidade superiores a 160 nm, então os comprimentos de onda utilizados permitem excitar os mesmos centros. Desta forma, escolheu-se a linha com comprimento de onda de 488 nm do laser de Ar^+ para as medidas de PL.

Na figura 5.13 estão representados os espectros de PL das amostras com espessuras de 0.9 nm de Ge e espessuras da camada de SiO_2 de 0.5, 0.75 e 1 ML e para as amostras com 1 ML de SiO_2 e para espessuras da camada de Ge de 0.3, 0.6 e 0.9 nm [12].

Para todos os espectros podem-se identificar, para as energias superiores a 1 eV, as emissões características do Si presente no substrato e na camada superficial, nomeadamente a réplica TO relacionada com o excitão livre (FE) assim como a réplica TO do excitão ligado (BE) ao boro. A banda de emissão na gama de energias de 0.78 – 0.92 eV pode ser decomposta em duas componentes: uma banda centrada a 0.81 eV, e uma outra com máximo a ~0.85 eV. Sobrepostos ao espectro são observados picos de defeitos (introduzidos durante o crescimento por MBE) a 0.767, 0.790, 0.926 eV [13]. De acordo com a literatura, o espectro de fotoluminescência relacionado com as deslocações contém uma banda, designada de D1, com o máximo de intensidade a ~0.81 eV e cuja forma é idêntica à componente observada a 0.81 eV e mais visível para as amostras com menores espessuras das duas camadas de SiO_2 e Ge [14].

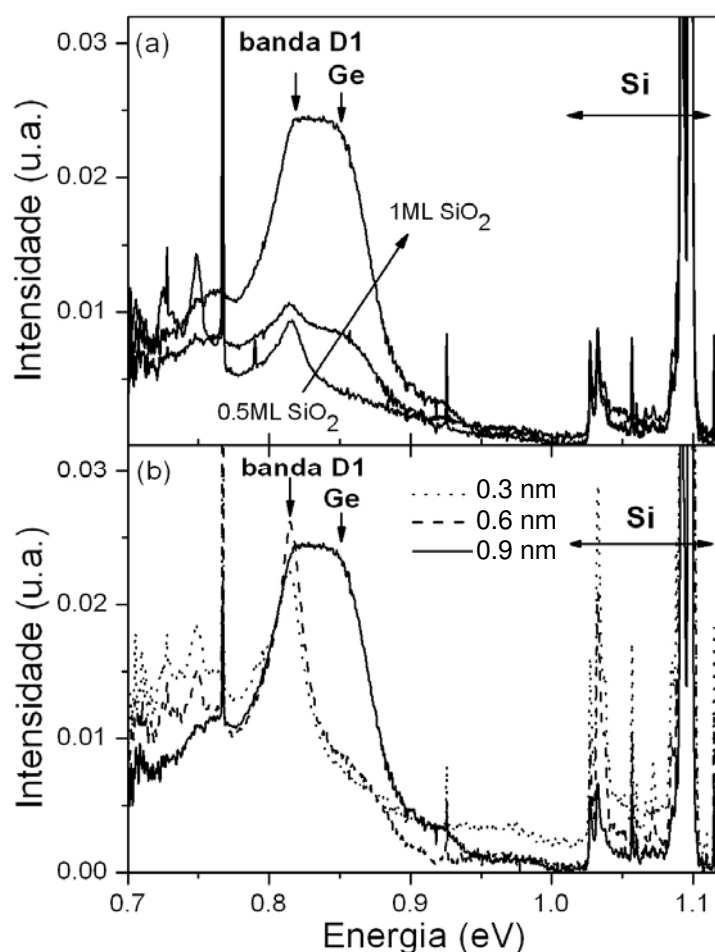


Figura 5.13 – Espectros de luminescência para (a) amostras com 0.9 nm de Ge e diferentes espessuras de SiO₂ e (b) amostras com 1 ML de SiO₂ e diferentes espessuras de Ge. Os espectros foram tirados a uma temperatura de 5.2 K e com uma potência de excitação de 35.3 mW com a linha de excitação de 488 nm do laser de Ar⁺.

Como se verifica na figura 5.13(a), a camada ultrafina de SiO₂ exerce uma forte influência na intensidade de luminescência da banda 0.78 – 0.92 eV. Para uma espessura da camada de SiO₂ de 0.5 ML verifica-se que a referida emissão é dominada pela banda a 0.81 eV, não sendo observada qualquer luminescência devido à componente centrada a ~0.85 eV. No entanto, à medida que a espessura de SiO₂ vai aumentando (de 0.5 ML para 0.75 ML), a banda centrada a ~0.85 eV começa a aparecer, até que para a espessura de 1 ML de SiO₂ a intensidade desta banda torna-se significativa quando comparada com a intensidade da banda a 0.81 eV.

De igual forma, verifica-se que a espessura da camada de Ge exerce influência no espectro de PL na banda de emissão 0.78 – 0.92 eV (figura 5.13(b)). Para a amostra com 0.3 nm de Ge, a banda de emissão é dominada pela banda a 0.81 eV, não sendo visível luminescência da banda centrada a ~0.85 eV. No entanto, com o aumento da espessura

da camada de Ge para 0.6 nm, verifica-se que apesar da banda a 0.81 eV dominar o espectro, começa a aparecer a segunda centrada a ~0.85 eV. Finalmente, para a maior espessura de SiO₂ e de Ge (1 ML e 0.9 nm, respectivamente), a banda a ~0.85 eV tem uma intensidade relativa comparada com a 0.81 eV.

A presença da banda de deslocamentos D1 nos espectros de PL de todas as amostras desta série constitui um indicativo de que a qualidade cristalina das mesmas é baixa.

Tratamento por passivação

Todas as amostras foram sujeitas a uma atmosfera de hidrogénio atómico, por forma a bloquear os canais de recombinação relacionados com os defeitos, e desta forma permitir que a emissão relacionada com as estruturas que se pretendem estudar se destaquem no espectro.

O efeito da passivação é mostrado na figura 5.14. Na parte (a) mostram-se os espectros da amostra com 1 ML de SiO₂ e 0.3 nm de Ge antes e após passivação. Verifica-se que após o tratamento por passivação houve um aumento da intensidade da banda a 0.81 eV, não sendo observada qualquer luminescência relacionada com a banda centrada a ~0.85 eV. Na parte (b) estão representados os espectros da amostra com 1ML de SiO₂ e 0.9 nm de Ge, antes e após o tratamento por passivação. Para esta amostra observa-se que o tratamento com hidrogénio conduziu a um aumento da intensidade do

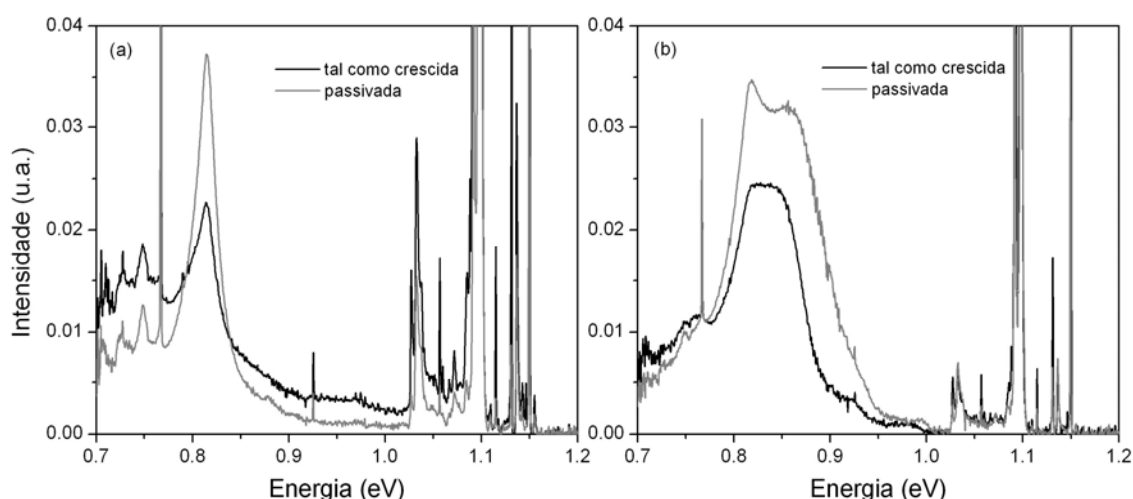


Figura 5.14 – Sobreposição dos espectros para as mostras com (a) 1ML de SiO₂ e 0.3 nm de Ge e (b) 1ML de SiO₂ e 0.9 nm de Ge, antes e após passivação por hidrogénio. Os espectros foram tirados a 5.2 K e com uma potência de excitação de 35.3 mW com a linha de excitação de 488 nm.

espectro de PL: além do aumento da intensidade de PL da banda a 0.81 eV, observa-se que a banda centrada a ~0.85 eV aumenta igualmente a sua intensidade.

A passivação mostra claramente que ambas as bandas a 0.81 eV e centrada a ~0.85 eV não têm qualquer relação com defeitos, uma vez que as respectivas intensidades aumentam após a passivação. Em consequência, e face à variação da luminescência com a quantidade de Ge depositado anteriormente descrita, pode-se concluir que a banda a 0.81 eV corresponde à banda de deslocamentos D1 e que a banda centrada a ~0.85 eV está relacionada com a quantidade de Ge depositado. Uma vez que tanto as medidas de STM como as de RBS mostram que, com o aumento da espessura das duas camadas de SiO₂ e de Ge, os dados obtidos são compatíveis com a formação de ilhas, a banda a ~0.85 eV é atribuída à recombinação radiativa de excitações em ilhas de Ge.

Variação com a temperatura

O comportamento da emissão de PL da banda centrada a ~0.85 eV foi estudado em função da temperatura de medição (figura 5.15), desde a temperatura do hélio líquido (4.2 K) até à temperatura de 69 K, para a amostra com espessuras das camadas de SiO₂ e de Ge de 1 ML e 0.9 nm, respectivamente. Verifica-se que para uma temperatura de 4.2 K a emissão na gama de energias 0.78 – 0.92 eV apresenta uma forte influência da

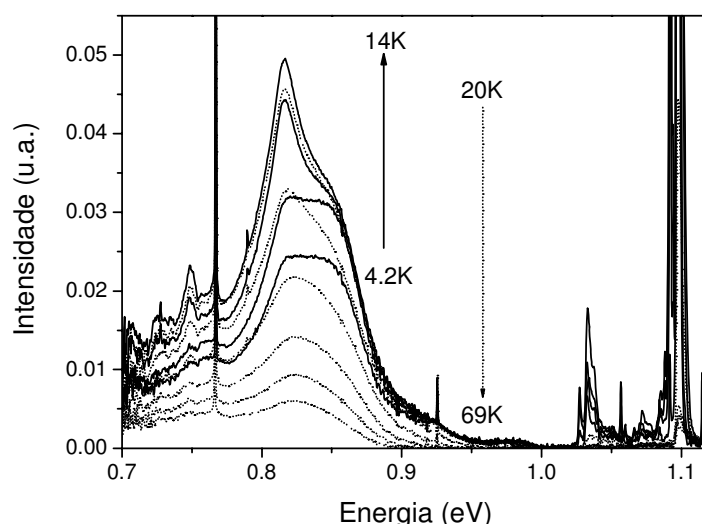


Figura 5.15 – Variação da intensidade de PL com a temperatura, para a amostra tal como crescida com 1 ML de SiO₂ e 0.9 nm de Ge. Os espectros foram tirados com uma potência de excitação de 35.9 mW e a linha de excitação de 488 nm. As linhas a cheio representam o aumento da intensidade com a temperatura até 14 K, a partir da qual começa a diminuir a intensidade de PL, até aos 69 K (linhas a ponteadas).

banda centrada a ~ 0.85 eV. Com o aumento da temperatura, até à temperatura de 14 K, assiste-se a um aumento da intensidade de toda a emissão, estando este aumento relacionado principalmente com o aumento da intensidade da banda de deslocações D1. Para temperaturas superiores a 14 K observa-se uma diminuição da intensidade da banda D1, assim como da emissão da banda centrada a ~ 0.85 eV.

A descrição do comportamento da intensidade da banda de deslocações D1 com a temperatura é apresentada em diferentes trabalhos, com alguns resultados díspares [15,16]. Enquanto que os primeiros autores [15] observam a diminuição da intensidade de PL da banda D1 com o aumento da temperatura, desde 4.2 K até 77 K, *Sauer et al* [16] apresentam resultados em que a intensidade de PL desta banda apresenta uma intensidade constante até uma temperatura de 20 K, a partir da qual começa a diminuir a sua intensidade. As diferenças dos resultados experimentais encontradas nestes trabalhos devem-se essencialmente ao tipo de amostras estudadas. Desta forma, tendo em conta a informação proveniente da literatura, torna-se difícil prever o comportamento desta banda nas amostras estudadas.

A banda de deslocações D1 possui a sua emissão perto da emissão das ilhas de Ge, e sobrepondo-se à mesma, não permitindo um estudo directo da banda relacionada com as ilhas de Ge (tal como aconteceu com as heteroestruturas estudadas no capítulo 4). Em consequência, e tendo presente que a banda D1 exerce uma forte influência nos espectros de PL da amostra estudada, tentou-se extrair informação adicional sobre a banda centrada a ~ 0.85 eV através de um tratamento dos espectros, recorrendo-se a subtracções de espectros de PL. Com estas subtracções pretendeu-se isolar a banda centrada a ~ 0.85 eV para que desta forma, fosse possível estudar qualitativamente a intensidade da emissão dessa banda e extrair informação sobre o crescimento de ilhas nestas estruturas. Desta forma, foi elaborado um algoritmo em Matlab no qual o procedimento seguido foi o seguinte:

1 – Remoção do centro óptico a 0.767 eV. Para a remoção deste centro óptico começou por se efectuar a normalização de um espectro de referência do centro à intensidade da linha de zero fonões observada no espectro da amostra em estudo. Como espectro de referência foi utilizado o espectro da amostra com 0.5 ML de SiO₂ e 0.6 nm de Ge, que apresenta a emissão do centro a 0.767 eV com maior intensidade de entre as amostras estudadas. A subtracção foi efectuada na região $0.7 < \hbar\nu < 0.77\text{eV}$.

2 – Subtracção da banda de deslocações D1. Para a remoção da banda D1 foi efectuada a normalização de um espectro de referência desta banda à intensidade aproximada desta banda no espectro da amostra considerada. Como espectro de

referência da banda D1, foi utilizado o espectro de PL da amostra com uma espessura de SiO₂ de 0.75 ML e com 0.3 nm de Ge, para a qual não se observa a componente correspondente às ilhas. A subtracção foi efectuada na região $0.773 < \hbar\nu < 0.84\text{eV}$.

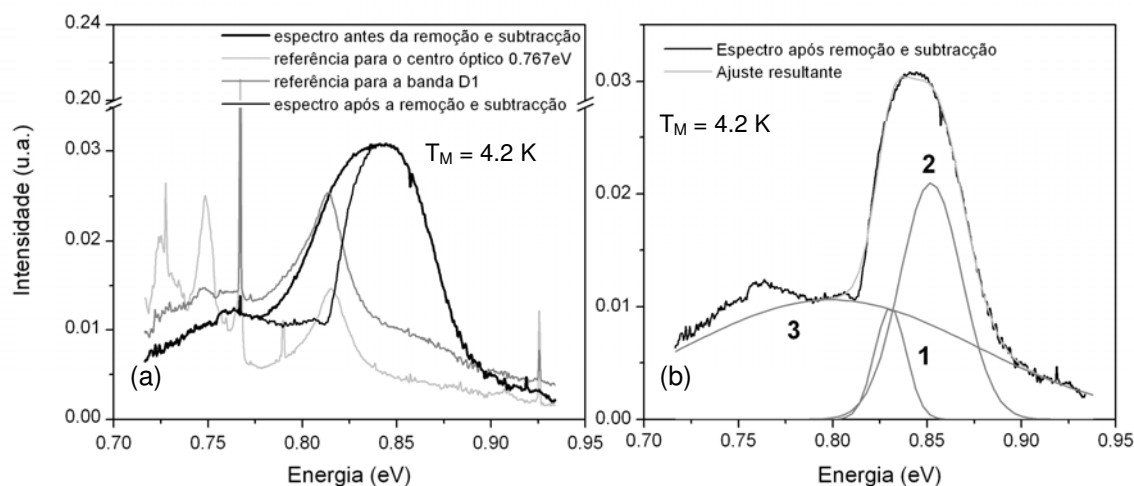


Figura 5.16 – (a) Comparação entre os espectros utilizados para fazer a remoção do centro óptico 0.767 eV e da subtracção da banda de deslocções D1. Mostra-se ainda o espectro antes e após a remoção e subtracção, para a amostra com 1 ML de SiO₂ e 0.9 nm de Ge (b) Tipo de ajuste efectuado aos espectros após o tratamento, utilizando três bandas Gaussianas.

Na figura 5.16(a) são mostrados os espectros antes da remoção do centro óptico a 0.767 eV e da subtracção da banda D1; o espectro do centro óptico; o espectro da banda; e o espectro após a remoção do centro óptico a 0.767 eV e banda D1. O modelo que serviu de base para o estudo da intensidade de PL com a temperatura de medição foi idêntico ao utilizado na secção 4.1.

Aos espectros resultantes da subtracção foram efectuados ajustes com curvas Gaussianas. Para o estudo, foram consideradas 3 bandas: duas para descrever a banda centrada a ~ 0.85 eV (bandas 1 e 2) e uma terceira foi utilizada como linha de base (banda 3). Na figura 5.16(b) mostra-se o tipo de ajuste que foi efectuado ao espectro resultante das subtracções. Verifica-se que a intensidade da banda associada à camada de Ge é descrita pelas bandas 1 e 2 centradas a ~ 0.83 eV e ~ 0.85 eV, respectivamente. A diferença de energias entre as bandas 1 e 2 é de apenas 20 meV, diminuindo com o aumento da temperatura. Uma vez que este comportamento não pode ser descrito com base em fonões ópticos ou acústicos em Si ou Ge, não pode ser dada a estas bandas uma interpretação análoga à descrição efectuada anteriormente na secção 4.1. Assim, estas duas bandas 1 e 2 só podem ser encaradas como descrevendo a intensidade da emissão relacionada com as ilhas.

O processo de ajuste foi aplicado a todos os espectros, para as diferentes temperaturas de medição (4.2 K → 69 K). Os resultados obtidos só podem ser analisados em termos qualitativos uma vez que os espectros resultantes do processo de remoção do centro 0.767 eV e de subtração da banda D1 têm associados um elevado grau de incerteza, e por conseguinte, um erro elevado que se vai repercutir nos parâmetros de ajuste obtidos. Desta forma, a partir dos ajustes vamos considerar unicamente a descrição da intensidade total da banda ~0.85 eV, avaliando a estabilidade térmica dessa emissão.

Na figura 5.17 está representada a curva da intensidade total (soma das intensidades relativas de cada uma das bandas 1 e 2) em função da temperatura de medição. Para o ajuste aos pontos experimentais foi utilizado, como ponto de partida, o modelo descrito na secção 4.1, tendo sido efectuadas as devidas adaptações para o caso em estudo. Desta forma, para o ajuste aos pontos experimentais foi considerada a expressão inserida no gráfico da figura 5.17. Na expressão apresentada, c_1 e c_2 são os coeficientes de ajuste e E_1 e E_2 as energias de activação, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura de medição. A partir dos ajustes efectuados foi possível determinar as energias de activação E_1 e E_2 , sendo de 8 ± 2 meV e de 36 ± 9 meV, respectivamente. Os erros associados a estas energias de activação estão apresentadas no gráfico contido da figura 5.17. De forma idêntica ao efectuado no capítulo 4, face ao tratamento dos espectros discutido anteriormente, os erros finais estimados para as energias de

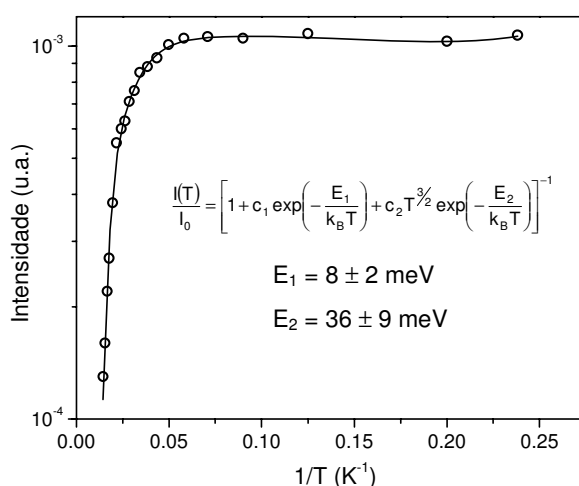


Figura 5.17 – Intensidade de PL em função da temperatura. Na figura está representado o ajuste efectuado aos pontos experimentais. Está indicada a função utilizada para o ajuste, assim como as energias de activação obtidas.

activação tem que ser necessariamente elevado, sendo superior a 25% do valor das energias de activação determinadas experimentalmente.

O valor de 36 ± 9 meV para a gama de temperaturas mais elevada está próximo dos valores obtidos por outros autores para a extinção da luminescência com origem em ilhas de Ge. Este resultado favorece a atribuição da origem desta emissão às ilhas de Ge, discutida anteriormente para a amostra com espessuras das camadas de SiO₂ e de Ge mais elevadas.

5.4 – Conclusão

Neste capítulo foi estudado um conjunto de amostras crescido por MBE e no qual foi variada a espessura da camada de Ge depositada. O modo de crescimento utilizado foi o de Volmer-Weber tendo sido depositada uma camada de sílica com espessura variável previamente à camada de Ge.

A caracterização estrutural de todas as amostras foi efectuada por RBS e canalização iónica e por STM. Foi igualmente efectuada difracção de raios-X tendo-se observado unicamente o pico do Si. A ausência de qualquer pico devido ao Ge ficou a dever-se à baixa concentração de Ge nas amostras o que não permitiu realizar qualquer caracterização do ponto de vista estrutural com esta técnica.

As medidas de RBS permitiram identificar o pico devido ao Ge assim como os picos correspondentes à retrodispersão a partir do Si presente tanto na camada de SiO₂ como na camada de óxido de silício formada à superfície das amostras. As espessuras das camadas de SiO₂ e de Ge exercem uma forte influência nos espectros obtidos, nomeadamente no que respeita ao sinal proveniente do Ge o qual aumenta com o aumento da espessura da respectiva camada. As medidas de varrimento angular mostraram que com o aumento das espessuras das duas camadas em discussão os átomos de Ge ocupavam progressivamente posições diferentes das correspondentes a um ordenamento pseudomórfico com o Si subjacente à camada de Ge. As simulações dos espectros de RBS mostraram-se compatíveis com a formação de ilhas para a amostra com maiores espessuras estudadas das camadas de SiO₂ e de Ge.

As medidas de STM efectuadas para as amostras com 1 ML de SiO₂ mostraram unicamente alguma rugosidade da superfície para a menor espessura da camada de Ge (0.3 nm) e que com o incremento deste valor surgiram ilhas com diferentes dimensões tornando-se mais uniformes e em densidade mais elevada (2.5×10^{11} ilhas/cm²) para a maior espessura da camada de Ge (0.9 nm).

A caracterização óptica das amostras foi realizada através de fotoluminescência a diferentes temperaturas, em paralelo com a passivação das amostras com hidrogénio atómico. Verificou-se que o espectro de PL das amostras é dominado por uma banda larga na gama de energias de 0.78 a 0.92 eV. Nesta banda são observadas duas componentes cuja intensidade relativa depende das espessuras das duas camadas de SiO₂ e de Ge. Enquanto que a componente para menores energias, com máximo a 0.81 eV é observada para todas as amostras, a componente para maiores energias (com máximo a 0.85 eV) aumenta de intensidade com o aumento das espessuras das duas camadas. A passivação permitiu o aumento da intensidade de ambas as componentes. A componente a 0.81 eV foi interpretada como correspondente à banda D1 com origem em deslocações, enquanto que a componente para maiores energias foi atribuída à recombinação de excitões em ilhas de Ge. A variação da fotoluminescência com a temperatura mostrou emissão com base nas ilhas até temperaturas de ~70 K. A análise dos espectros obtidos permitiu o cálculo da energia de activação de 36 ± 9 meV na região de altas temperaturas para a extinção da luminescência com a temperatura.

5.5 – Referências

- [1] A. A. Shlyayev, M. Shibata e M. Ichikawa, *Phys. Rev B* **62** (2000) 1540
- [2] A. Barski, M. Derivaz, J. L. Rouvière e D. Buttard, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 3541
- [3] Y. Maeda, *Phys. Rev. B* **51**(1995) 1658
- [4] O. G. Schmidt, C. Lange, K. Eberl, O. Kienzle e F. Ernst, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 2340
- [5] O. Leifeld, A. Beyer, D. Grützmacher e K. Kern, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 125312
- [6] A. Barski, M. Derivaz, J. L. Rouvière e D. Buttard, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 3541
- [7] A. A. Shklyayev e M. Ichikawa, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 1432
- [8] T. U. Schulli, M. Stoffel, A. Hesse, J. Stangl, R. T. Lechner, E. Wintersberger, M. Sztucki e T. H. Metzger, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 035326
- [9] O. G. Schmidt,³ and G. Bauer²
- [9] N. P. Barradas, C. Jeynes e R. P. Webb, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 291
- [10] As dimensões das ilhas foram estimadas a partir do trabalho: Nikiforov, e *tal*, comunicação privada
- [11] D. S. Gemmell, *Rev. Mod. Phys.* **46** (1974) 129.
- [12] A. Fonseca, E. Alves, J. P. Leitão, M. C. Carmo e A. I. Nikiforov *Mat. Sci. and Eng. B* **124** (2005) 462;

- [13] G. Davies, *Phys. Rep.*, **176** (1989) 83.
- [14] N. A. Drozdov, A. A. Patrin e V. D. Tkachev, *Sov. Phys. JEPT Lett.* **23** (1976) 597
- [15] M. Suezawa, Y. Sasaki e K. Sumino *Phys. Stat. Sol. (a)* **79** (1983) 173
- [16] R. Sauer, J. Weber, J. Stolz, E. R. Weber, K.-H. Küsters e H. Alexander, *Appl. Phys. A* **36** (1985) 1

CAPÍTULO 6 – Conclusões

Neste trabalho foram estudadas heteroestruturas com diferentes periodicidades, baseadas no sistema de Si/Ge, crescidas por epitaxia de feixe molecular. O crescimento foi realizado segundo dois modos distintos, Stranski-Krastanow (SK) e Volmer-Weber (VW). O estudo foi desenvolvido em duas vertentes, estrutural e óptica, no sentido de se obter uma caracterização tão abrangente quanto possível das diferentes amostras consideradas. Do ponto de vista estrutural, efectuaram-se medidas de difracção e reflexão de raios-X, bem como de retrodispersão de Rutherford e canalização iónica (RBS/C). A caracterização óptica foi efectuada por fotoluminescência, com temperaturas de medição na gama 4-300 K. Para se estudar a influência de defeitos estruturais nas características das amostras, estas foram sujeitas à irradiação com protões de alta energia (2–2.4 MeV) ou à passivação por hidrogénio atómico. Foi obtida uma elevada resistência à radiação por parte das ilhas de Ge/Si quando comparada com a observada para as camadas quânticas. Por outro lado, observou-se que a resistência à radiação para ilhas de Ge/Si inseridas numa estrutura em super-rede é claramente superior à observada para ilhas inseridas numa estrutura em multicamadas. Esta última estrutura revelou um nítido envelhecimento num intervalo de tempo de 3 a 4 anos. A técnica de RBS foi aplicada pela primeira vez à investigação de ilhas quânticas de Ge em Si. Mostrou-se a grande utilidade das técnicas de feixe de iões para o estudo destas heteroestruturas.

No âmbito de colaboração com vários institutos, foram obtidas e investigadas diferentes séries de amostras, nas quais as condições de crescimento foram variadas (como temperatura de crescimento, espessura das diferentes camadas). Na tese são apresentados os resultados obtidos para as amostras nas quais os parâmetros de crescimento foram optimizados.

Para uma heteroestrutura em multicamada, contendo 10 períodos, foram medidos os mapas do espaço recíproco e as curvas de reflectometria de raios-X, tendo sido determinada a estrutura da amostra. A partir da curva (ω - 2θ) foi possível identificar um aumento da intensidade de difracção, para ângulos ω entre 30 e 30.5°, o qual foi atribuído à presença das ilhas de Ge. As curvas de reflectometria foram simuladas considerando uma camada de liga de $\text{Si}_{0.64}\text{Ge}_{0.36}$ por forma a ter em conta a presença de ilhas. As imagens de TEM confirmaram os valores medidos para o período bem como a conclusão sobre a presença de ilhas. As curvas de retrodispersão de Rutherford mostraram as diferentes camadas de Ge tendo sido simuladas considerando a presença de ilhas com forma cilíndrica. Foi verificado que os valores obtidos para a estrutura da amostra, a partir das medidas de raios-X e de retrodispersão de Rutherford, estão concordantes com a estrutura nominal fornecida pelo fabricante das amostras.

Foi observada luminescência relacionada com a recombinação de excitões localizados nas camadas quânticas e nas ilhas de Ge/Si. A emissão relacionada com as ilhas foi interpretada com base em dois tipos de transições (A e B) existindo para cada um duas transições, uma sem a participação de fonões e outra envolvendo o fonão TO para a ligação Si-Si. Para o tipo de transição situado para energias menores foi medida a energia de activação da extinção da luminescência de 87 ± 17 meV. Verificou-se que a passivação não afectou o mecanismo de extinção uma vez que foi obtida uma energia de activação de 90 ± 18 meV. Para este tipo de transições, e após a passivação, verificou-se um aumento da intensidade da luminescência para um incremento da temperatura desde a temperatura de 4 K até 40-50 K. Foi sugerido que a camada quântica de Ge seja a responsável por este fornecimento de excitões ou portadores de carga, assim como as transições B observadas para temperaturas inferiores a 40-50 K.

Verificou-se que as ilhas de Ge apresentam uma maior resistência à radiação quando comparadas com as camadas quânticas de Ge.

Para a heteroestrutura em multicamadas foi observado um envelhecimento após um período de tempo de 3 a 4 anos, traduzido por alterações nas propriedades estruturais e ópticas.

Para a heteroestrutura em super-rede, os mapas do espaço recíproco e as curvas de reflectometria permitiram medir o período da estrutura e compará-lo com o obtido a partir das medidas de HRTEM. Foram obtidos valores próximos do nominal. As medidas de HRTEM mostraram a presença de ilhas. Nas curvas de retrodispersão de Rutherford não foi possível resolver as camadas individuais de Ge. Os varrimentos angulares efectuados segundo $\langle 110 \rangle$ revelaram um alinhamento global dos átomos de Ge com os de Si.

As medidas de fotoluminescência mostraram a sobreposição da emissão relacionada com as ilhas de Ge com a emissão com origem em defeitos e deslocações. Tanto a nível estrutural como óptico foi observada uma resistência à radiação elevada, a qual é claramente superior para a presente heteroestrutura em super-rede, quando comparada com a estrutura em multicamadas.

No que respeita às amostras crescidas pelo modo de Volmer-Weber, para as quais foi depositada uma única camada de Ge em cima de uma camada ultrafina de SiO₂, verificou-se uma forte influência das espessuras de ambas as camadas nas propriedades estruturais e ópticas. As medidas de retrodispersão de Rutherford e canalização iónica mostraram que o alinhamento dos átomos de Ge relativamente aos de Si diminui com o aumento da espessura de ambas as camadas. Os resultados são compatíveis com a formação de ilhas para a amostra estudada com as espessuras mais elevadas para as duas camadas (0.9 nm de Ge e 1 ML de SiO₂). As medidas de STM mostraram a existência de ilhas para esta última amostra.

As medidas de fotoluminescência mostraram o aumento da intensidade da emissão a partir das ilhas com o aumento das espessuras de ambas as camadas de Ge e de SiO₂. Sobreposta a esta emissão foi observada uma banda com origem em deslocações.

Neste estudo, verificou-se que os defeitos desempenham um papel central nas propriedades estruturais e ópticas das heteroestruturas baseadas no sistema de Si/Ge.

A utilização de diferentes técnicas experimentais, capazes de fornecer informação de natureza distinta mas complementares, revelou-se determinante na compreensão das heteroestruturas crescidas. Em particular, a técnica de retrodispersão de Rutherford mostrou-se particularmente importante na caracterização estrutural.

Trabalho futuro

Com o objectivo de continuar o trabalho efectuado e apresentado na presente tese são propostos alguns itens como trabalho futuro:

- utilizar a radiação de sincrotrão por forma a observar-se difracção das ilhas de Ge/Si nas heteroestruturas estudadas. A utilização deste tipo de radiação vai permitir efectuar uma caracterização estrutural mais detalhada das ilhas crescidas;
- aprofundar a relação entre as energias de ligação dos portadores de carga nos poços de potencial respectivos e as energias de activação dos processos não radiativos.

- estudar o efeito da irradiação nas heteroestruturas com camada fina de SiO_2 , por forma a conseguir-se um maior conhecimento do papel dos defeitos de irradiação neste tipo de heteroestruturas;
- efectuar recozimentos a diferentes temperaturas de forma a avaliar a estabilidade térmica das diferentes heteroestruturas;
- avaliar o efeito do envelhecimento nas heteroestruturas em super-rede assim como nas crescidas através de uma camada de SiO_2 .

Anexos

Anexo 1

Espectro da linha de base do espectrómetro (A1.1), espectro para a correcção da resposta do detector (figura A1.2) e espectro para a correcção à absorção do vapor de água (usando-se para isso, o espectro da lâmpada de tungsténio figura A1.3).

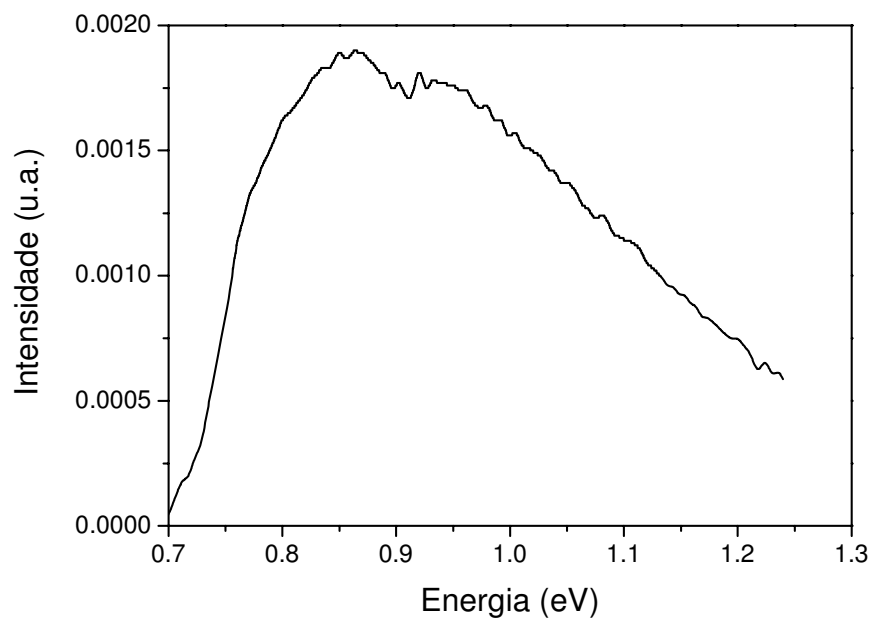


Figura A1.1 – Espectro da linha de base do espectrómetro.

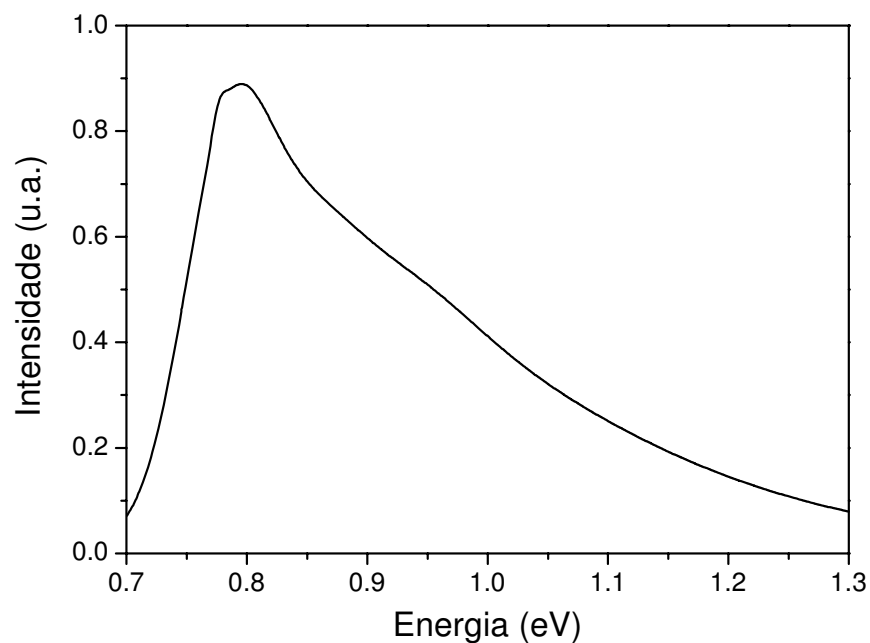


Figura A1.2 – Espectro da curva de resposta do detector de Ge.

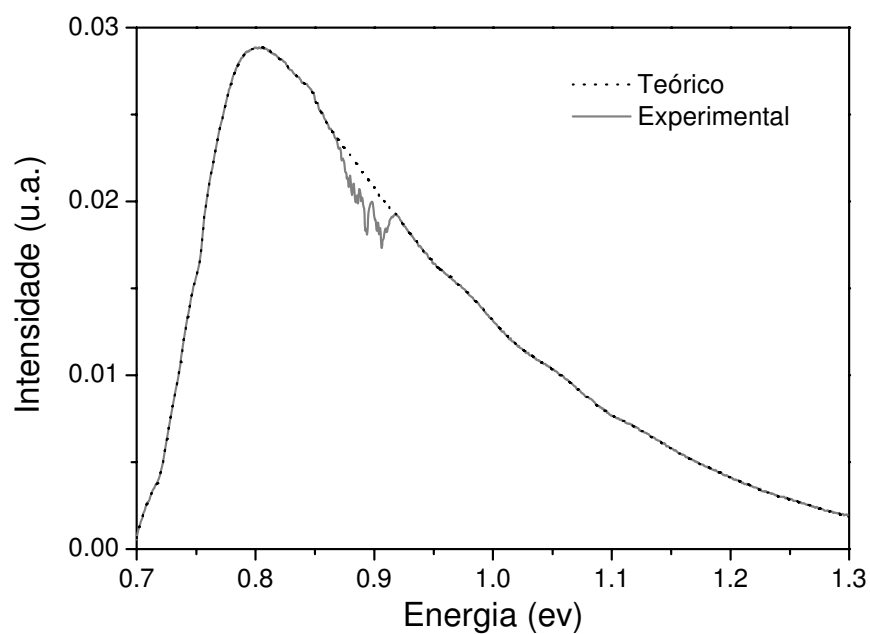


Figura A1.3 – Espectros da lâmpada de tungstênio. A pontilhado, para o espectro teórico da lâmpada, e a cheio, o espectro experimental. A absorção do vapor de água situa-se entre 0,85 e 0,95 eV.